

JCH-FC
LIC-Q
R457

UNIVERSIDAD DE CHILE



35601004514620

Universidad de Chile
Facultad de Ciencias
Departamento de Química

Actividad Optica de los Complejos de Co(III) con Aminoácidos

Luis Miguel Reyes Pinto



Trabajo presentado como requisito para optar
al grado de Licenciado en Ciencias con mención en
Química de la Universidad de Chile.

Director de Tesis: Prof. Sergio Bunel O.
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Chile

Santiago de Chile

1977

UCH-FC
LIC-CQ
R 457.

R E S U M E N

Mediante la Teoría del Campo Cristalino se obtienen las Fuerzas Rotatorias, $R_{N \rightarrow V}$ asociadas a las transiciones electrónicas de los complejos de Co (aminoácidos)₃.

Proponemos un modelo basado en la acción de un potencial perturbativo, determinado por una contracción del ángulo de enlace O-Co-N, que nos relaciona las simetrías aproximadas C_{2v} y C_{3v} con las simetrías reales C_1 y C_3 , que corresponden respectivamente a los isómeros geométricos trans y cis de estos complejos.

<u>INDICE.</u>	Pág.
I. Introducción	1
II. Las Aproximaciones C_{2v} y C_{3v}	7
II.A. Orbitales base no perturbados, $d(0)$	8
II.B. Potenciales cristalinos	9
II.C. Orbitales perturbados, $d(1)$	11
II.D. Matrices momento de transición dipolo magnético.	13
II.E. Matrices momento de transición dipolo eléctrico.	15
II.F. $R_{N \rightarrow v}$ para C_{3v} y C_{2v}	22
III. Las simetrías reales: C_1 y C_3	28
III.A. Orbitales	29
III.B. Términos de $\langle \tilde{N} \Gamma \tilde{V} \rangle \langle \tilde{V} L \tilde{N} \rangle$	31
III.C. Potenciales de Corrección	38
III.D. Niveles de Energía	45
III.E. Expresiones para $R_{\tilde{N} \rightarrow \tilde{v}}$	48
III.F. Resultados	56
IV. Discusión y Conclusiones	59
Agradecimientos	70
Referencias	71

I. INTRODUCCION

Los estudios teóricos acerca del origen molecular del dicroísmo circular (DC) para los complejos de metales de transición tienen su comienzo hace veinte años con W. Moffitt (1). Sin embargo, esta forma particular de interacción de luz polarizada con moléculas que poseen asimetría estructural, sólo recientemente esta teniendo una aplicación progresiva para elucidar detalles de estereoquímica y estructura electrónica de los complejos.

De los espectros de DC puede obtenerse importante información del estado electrónico fundamental y estados excitados del ión metálico, especialmente la identificación de transiciones a estados excitados cercanamente degenerados, que en el espectro de absorción común no aparecen resueltas y donde sólo las intensidades de absorción fuertes pueden ser observadas con claridad, contrariamente, las bandas de DC de signos opuestos aparecen bien definidas. La forma de

la banda de DC es igual que la de absorción electrónica y es observable sólo en la misma región espectral. El máximo o mínimo de la banda DC corresponde al máximo para la de absorción, cuyo coeficiente de absorción es siempre positivo.

La elipticidad es el observable asociado al DC; su valor es proporcional a la diferencia de absorción de luz circularmente polarizada a la izquierda y derecha. En la derivación cuántica el DC es ta determinado por la fuerza rotatoria (2), $R_{N \rightarrow V}$.

$$R_{N \rightarrow V} = \text{Im} \langle N | \Gamma | V \rangle \langle V | L | N \rangle \quad (1)$$

donde Γ y L son los operadores momento dipolo eléctrico y magnético de la transición $N \rightarrow V$. Im significa que se toma la parte imaginaria del producto escalar.

En forma contraria a la energía de las transiciones el valor de $R_{N \rightarrow V}$ es muy sensible a ligeras variaciones de la posición de los átomos coor-

dinantes. Esto es especialmente crítico cuando tratamos de encontrar un buen conjunto de funciones orbitales con la aproximación a una simetría que no es la simetría total de la molécula para la evaluación directa de la ecuación (1). Por esta razón al modelo de cálculo directo de Moffitt, corregido y extendido por T.S. - Piper y A. Karipides (3, 4), se han buscado alternativas con soluciones indirectas dentro de la teoría del campo cristalino y orbitales moleculares. Una historia de refinamientos de modelos, en que la discusión se ha centrado preferentemente en las bandas de DC asociadas a las transiciones electrónicas de complejos de simetría trigonal, ha venido planteándose. Los máximos exponentes de estos elaborados modelos son el ángulo de "desajuste" del desarrollo con orbitales moleculares de Liehr (5), posteriormente, el uso del modelo de recubrimiento angular por Schaffer (6) y recientemente Richardson con su intento de incluir todas las consideraciones electrónicas de las moléculas mediante el modelo de "sistemas independientes" (7, 8, 9) y de "reglas sectoriales" (10) para la actividad óptica, formalizados ya en la pasada década por Tinoco (11) y Schellman (12). Más

recientemente, Hilmes y Richardson (13) han publicado los resultados de una revisión del modelo iónico de Moffitt, Piper y Karipides computando los parámetros dependientes de las posiciones y cargas en los dos primeros términos no cúbicos del potencial de interacción para complejos trigonales. Concluyen restringiendo la validez del modelo campo cristalino a deducciones puramente cualitativas en su aplicación a la actividad óptica d-d. A pesar del interés del último tiempo, no existe aún una teoría suficientemente desarrollada que permita correlacionar cuantitativamente dicroísmo circular y estructura.

Nosotros intentamos, con la Teoría del campo cristalino, modelo monoeléctrico, analizar el papel de las transiciones electrónicas en la actividad de los tris aminoacidatos de Co (III). Proponemos un modelo basado en la acción de un segundo potencial perturbativo determinado por una variación del ángulo de enlace que nos relaciona las microsimetrías C_{2v} y C_{3v} (Fig. 2) con las simetrías reales C_1 y C_3 correspon

diendo respectivamente a los isómeros geométricos trans y cis de estos complejos (Fig. 1).

Denning y Piper (14) han obtenido los espectros de absorción y dicroísmo circular de estos isómeros con sus correspondientes enantiómeros, para los ligandos de L-alanina, L-leucina y L-prolina. Sus niveles de energía han sido calculados por S. Bunel y H. del Canto (15) mediante la teoría del campo cristalino y considerando sólo el efecto producido por los átomos directamente ligados al ión cobalto. Es decir, no se han hecho diferencias entre los distintos ligandos, aproximando el cálculo a las simetrías C_{2V} (trans) y C_{3V} (cis).

En nuestro esquema de cálculo, $R_{N \rightarrow V}$ para C_1 y C_3 se obtiene a través del potencial de interacción:

$$V \left(\begin{array}{c} \text{Simetrías Reales} \\ C_1 \text{ y } C_3 \end{array} \right) = V \left(\begin{array}{c} \text{Aproximación} \\ C_{2V} \text{ y } C_{3V} \end{array} \right) + \delta V \left(\begin{array}{c} \text{Distorsión} \\ C_{2V}; C_{3V} \rightarrow C_1; C_3 \end{array} \right)$$

esto significa que:

$$R_{N \rightarrow V}(C_1; C_3) = R_{N \rightarrow V}(C_{2V}; C_{3V}) + \delta R_{N \rightarrow V}(C_{2V}; C_{3V} \rightarrow C_1; C_3)$$

$R_{N \rightarrow V}(C_{2V}; C_{3V})$ se evalúa en la sección II, adaptando el modelo de Moffitt (1) a nuestros complejos y extendido a los orbitales f.

En la sección III, obtenemos $R_{N \rightarrow V}(C_1; C_3)$ aplicando el potencial de corrección δV a las funciones de estado de C_{2V} y C_{3V} , sobre la base de los resultados parciales de $R_{N \rightarrow V}(C_{2V}; C_{3V})$ y de criterios de simetría que simplifican su cálculo.

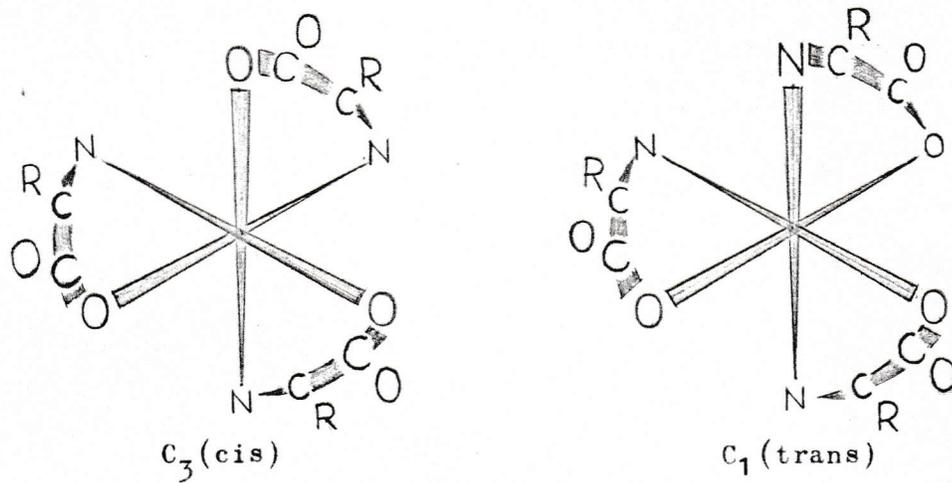


FIGURA N° 1

Isómeros geométricos del Co(III) con aminoácidos.

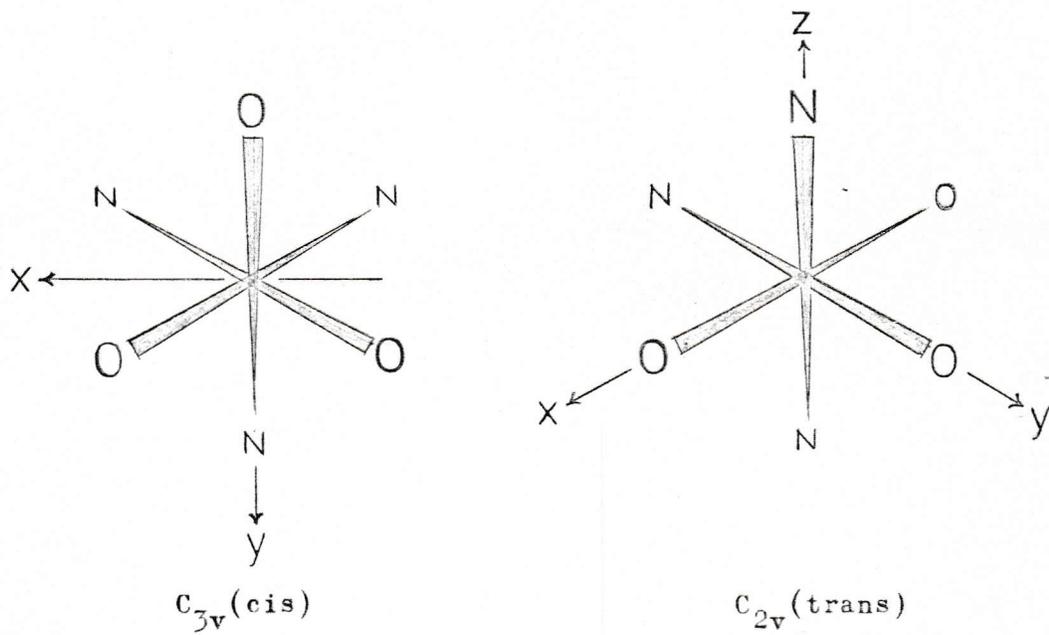


FIGURA N° 2

Simetrías aproximadas.

II. LAS APROXIMACIONES C_{2v} y C_{3v}

Como una primera aproximación analizaremos las soluciones para la fuerza rotatoria con las simetrías C_{2v} y C_{3v} (Fig. 2). Esto significa considerar sólo la interacción del ión cobalto y sus átomos inmediatamente vecinos, cuyas cargas efectivas y mecanismos de influencia del resto de la cadena del aminoácido no se han evaluado cuantitativamente. Después del trabajo exploratorio de Hilmes y Richardson (13) conocemos de antemano las limitaciones del método para complejos octahédricos trigonalmente distorcionados, sin embargo, los resultados para las energías de las transiciones electrónicas de estas moléculas (15) nos hacen pensar que las simetrías efectivas deben ser aproximadamente C_{2v} y C_{3v} y que las funciones de onda que se generen podrían usarse como funciones base de orden cero para nuevas consideraciones en los términos del potencial de interacción.

II.A. ORBITALES BASE NO PERTURBADOS, d (0)

En el sistema C_{3v} usamos las clásicas combinaciones de d_m definidas por Moffitt (1) para D_3 :

$d(0)$	Γ_{D_3}	$\Gamma_{C_{3v}}$
$e_{\pm 1}^{\pm}(0) = \mp (2/3)^{1/2} d_{\pm 1} \pm i (1/3)^{1/2} d_{\mp 2}$	e_g	e
$a_1(0) = d_0$	t_{2g}	a_1
$e_{\pm 2}^{\pm}(0) = \mp (1/3)^{1/2} d_{\pm 1} \mp i (2/3)^{1/2} d_{\mp 2}$	t_{2g}	e

y para la microsimetría C_{2v} :

$d(0)$	$\Gamma_{C_{2v}}$
$a_1^+(0) = d_0$	a_1
$a_1^-(0) = 2^{-1/2}(d_{+2} + d_{-2})$	a_1
$a_2(0) = -i 2^{-1/2}(d_{+2} - d_{-2})$	a_2
$b_1(0) = 2^{-1/2}(d_{+1} + d_{-1})$	b_1
$b_2(0) = -i 2^{-1/2}(d_{+1} - d_{-1})$	b_2

...

II.B. POTENCIALES CRISTALINOS

Puesto que el operador dipolo eléctrico (ec.2) cambia de signo con la operación de inversión, la ec. (1) es distinta de cero si los estados involucrados en la transición incluyen términos de distinta paridad.

$$\Gamma = e \{ \hat{i} x + \hat{j} y + \hat{k} z \} \quad (2)$$

El tratamiento acostumbrado es incluir los orbitales p y f a través de la parte asimétrica del potencial cristalino a las funciones orbitales.

El potencial se expresa en dos clases de términos, la parte simétrica (s) y la antisimétrica (a).

$$\begin{aligned} V_{c.crist} &= \sum_{l,m} C_l^m Y_l^m r_l^1 / r_l^{1+1} & (3) \\ &= V^s + V^a \end{aligned}$$

En nuestras simetrías aproximadas - los primeros términos de la expansión de la serie del potencial de mezclamiento que transforman como la representación totalmente simétrica son:

$$\left. \begin{aligned} v_{C_{2v}}^a &\sim Y_1^0 + Y_3^0 + (Y_3^{-2} + Y_3^2) \in A_1 (C_{2v}) \\ v_{C_{3v}}^a &\sim Y_1^0 + Y_3^0 + (Y_3^{-3} + Y_3^3) \in A_1 (C_{3v}) \end{aligned} \right\} (4)$$

donde hemos elegido los armónicos esféricos de Condon and Shortley (16).

...

II.C. ORBITALES PERTURBADOS

Veamos las funciones de onda perturbadas para C_{3v} . El potencial $V_{C_{3v}}^a$ induce las siguientes mezclas de orbitales d, p y f:

$$d(1) = (d(0) + \sum_m \langle p_m | V_{C_{3v}}^a | d(0) \rangle \Delta \mathcal{E}_{dp}^{-1} p_m + \sum_{m'} \langle f_{m'} | V_{C_{3v}}^a | d(0) \rangle \Delta \mathcal{E}_{df}^{-1} f_{m'}) \eta$$

$$e_1^+(1) = (e_1^+(0) + C_1 p_{+1} + C_2 f_{-2} + C_3 f_{+1}) \eta$$

$$e_1^-(1) = (e_1^-(0) - C_1 p_{-1} - C_2 f_{+2} - C_3 f_{-1}) \eta$$

$$a_1(1) = (a_1(0) + C_1 p_0 + C_2 f_0 + C_3 (f_{+3} + f_{-3})) \eta$$

$$e_2^+(1) = (e_2^+(0) + C_1 p_{+1} + C_2 f_{-2} + C_3 f_{+1}) \eta$$

$$e_2^-(1) = (e_2^-(0) - C_1 p_{-1} - C_2 f_{+2} - C_3 f_{-1}) \eta$$

con η simbolizamos los factores de normalización. -

Los coeficientes C_m^Γ , en unidad de $\Delta \mathcal{E}_{dp,df}^{-1}$, se dan en la Tabla I.

...

Tabla I. C_n^Γ

$$c_1^{e_1^+} = \left\{ -(2/3)^{1/2} \langle p_{+1} | Y_1^0 + Y_3^0 | d_{+1} \rangle + i 3^{-1/2} \langle p_{+1} | Y_3^3 | d_{-2} \rangle \right\} = -0.1544 + i 0.4629$$

$$c_2^{e_1^+} = \left\{ i 3^{1/2} \langle f_{-2} | Y_1^0 + Y_3^0 | d_{-2} \rangle - (2/3)^{1/2} \langle f_{-2} | Y_3^{-3} | d_{+1} \rangle \right\} = 0.0609 + i 0.1419$$

$$c_3^{e_1^+} = \left\{ -(2/3)^{1/2} \langle f_{+1} | Y_1^0 + Y_3^0 | d_{+1} \rangle + i 3^{1/2} \langle f_{+1} | Y_3^3 | d_{-2} \rangle \right\} = -0.7171 - i 0.1925$$

$$c_1^{a_1} = \langle p_0 | Y_1^0 + Y_3^0 | d_0 \rangle = 2.8347$$

$$c_2^{a_1} = \langle f_0 | Y_1^0 + Y_3^0 | d_0 \rangle = 1.0427$$

$$c_3^{a_1} = \langle f_{+3} | Y_3^3 | d_0 \rangle = -0.5270$$

$$c_1^{e_2^+} = \left\{ -3^{1/2} \langle p_{+1} | Y_1^0 + Y_3^0 | d_{+1} \rangle - i (2/3)^{1/2} \langle p_{+1} | Y_3^3 | d_{-2} \rangle \right\} = -0.1092 - i 0.6547$$

$$c_2^{e_2^+} = \left\{ -i (2/3)^{1/2} \langle f_{-2} | Y_1^0 + Y_3^0 | d_{-2} \rangle - 3^{-1/2} \langle f_{-2} | Y_3^{-3} | d_{+1} \rangle \right\} = 0.0431 - i 0.2007$$

$$c_3^{e_2^+} = \left\{ -3^{1/2} \langle f_{+1} | Y_1^0 + Y_3^0 | d_{+1} \rangle - i (2/3)^{1/2} \langle f_{+1} | Y_3^3 | d_{-2} \rangle \right\} = -0.5071 + i 0.2722$$

Debemos tener presente que los valores para

$$\Delta \epsilon_{dp, df} = \epsilon_d - \epsilon_{p,f} \text{ son negativos.}$$

En la referencia (17) se dan expresiones útiles para el cálculo de las integrales $\langle p | Y_\ell^m | d \rangle$ y $\langle f | Y_\ell^m | d \rangle$ que aparecen en las constantes C_n^Γ de las funciones de C_{3v} y C_{2v} .

II.D. MATRICES MOMENTUM DE TRANSICION DIPOLO MAGNETICO

El operador L (ver ec.1) no cambia - de signo con la operación de inversión, luego $\langle \sqrt{|L|} | \text{IN} \rangle$ es diferente de cero entre estados pares o impares. - Despreciamos las contribuciones a las transiciones di- polo magnético de los estados impares y nos quedamos - con las funciones de orden cero como contribuciones - más importantes para estas transiciones.

Las expresiones para los términos - $\langle d | L | d \rangle$ de los elementos matriciales $\langle d(0) | L | d(0) \rangle$ son obtenidos de las soluciones generales dadas por - Condon and Shortley (16):

$$\langle dm | L | dm \rangle = \hbar m \hat{k}$$

$$\langle dm \pm 1 | L | dm \rangle = (\hat{l} \mp i \hat{j}) \frac{\hbar}{2} [(1 \mp m)(1 \pm m + 1)]^{1/2}$$

Con estas se construyen las matrices de las Tablas II- A y B.



Tabla II-A

$\langle d(0) | L | d(0) \rangle_{C_{2v}}$: (en unidad de \hbar)

	$a_1^+(0)$	$a_1^-(0)$	$a_2(0)$	$b_1(0)$	$b_2(0)$
$a_1^+(0)$	0	0	0	$3^{1/2}\hat{c}$	$3^{1/2}\hat{j}$
$a_1^-(0)$	0	0	$-2i\hat{k}$	$-\hat{c}$	$-\hat{j}$
$a_2(0)$	0	$2i\hat{k}$	0	\hat{j}	\hat{c}
$b_1(0)$	$3^{1/2}\hat{c}$	\hat{c}	\hat{j}	0	$-i\hat{k}$
$b_2(0)$	$3^{1/2}\hat{j}$	$-\hat{j}$	\hat{c}	$i\hat{k}$	0

Tabla II-B

$\langle d(0) | L | d(0) \rangle_{C_{3v}}$: (en unidad de $2^{1/2}\hbar$), $I_{\pm} = (\hat{c} \pm i\hat{j})$

	$e_1^+(0)$	$e_1^-(0)$	$a_1(0)$	$e_2^+(0)$	$e_2^-(0)$
$e_1^+(0)$	0	0	$-2^{1/2}I_-$	$2\hat{k}$	$-i2^{1/2}I_+$
$e_1^-(0)$	0	0	$2^{1/2}I_+$	$-i2^{1/2}I_-$	$-2\hat{k}$
$a_1(0)$	$-2^{1/2}I_+$	$2^{1/2}I_-$	0	$-I_+$	I_-
$e_2^+(0)$	$2\hat{k}$	$i2^{1/2}I_+$	$-I_-$	$-2^{1/2}\hat{k}$	0
$e_2^-(0)$	$i2^{1/2}I_-$	$-2\hat{k}$	I_+	0	$2^{1/2}\hat{k}$

II.E. MATRICES MOMENTUM DE TRANSICION DIPOLO ELECTRI-
CO.

Deduciremos expresiones generales para la evaluación de las integrales de transición di polo eléctrico entre los orbitales d, p y f a que se reduce $\langle d(1) | \Gamma | d(1) \rangle$.

Se define:

$$\Gamma_1^1 = -2^{1/2}(x + iy)/r$$

$$\Gamma_{-1}^1 = 2^{1/2}(x - iy)/r \quad (5)$$

$$\Gamma_0^1 = z/r$$

Los Γ_m^1 son proporcionales a los Y_1^m y tienen las mismas propiedades de transformación con las operaciones de simetría.

Podemos expresar Γ , (ec. 2), reemplazando x, y y z por combinaciones de las relaciones (5).

$$x = 2^{-1/2} r (\Gamma_{-1}^1 - \Gamma_1^1)$$

$$y = i 2^{-1/2} r (\Gamma_{-1}^1 + \Gamma_1^1)$$

$$z = r \Gamma_0^1$$

$$\Gamma = 2^{-1/2} r \{ \Gamma_{-1}^1 I_+ - \Gamma_1^1 I_- + 2^{1/2} \Gamma_0^1 \hat{k} \}$$

y las integrales que nos interesan pueden escribirse -
en la forma general,

$$\langle j m | \Gamma | l_1 m_1 \rangle = 2^{-1/2} r \{ I_+ \langle j m | \Gamma_{-1}^1 | l_1 m_1 \rangle - I_- \langle j m | \Gamma_1^1 | l_1 m_1 \rangle + 2^{1/2} \hat{k} \langle j m | \Gamma_0^1 | l_1 m_1 \rangle \} \quad (6)$$

donde j y l son los índices del momentum angular total
y m su componente z .

con las reglas de selección

$$\left\{ \begin{array}{l} i) \langle j m | \Gamma_{\mu}^1 | l_1 m_1 \rangle = \alpha \delta_{m, \mu + m_1} \\ ii) \langle j m | \Gamma_{\mu}^1 | l_1 m_1 \rangle = 0, \text{ salvo } j = |l_1 \pm 1| \end{array} \right.$$

veamos

$$\langle j m | \Gamma_{\mu}^1 | l_1 m_1 \rangle_{\substack{m_1 = m - \mu \\ j = |l_1 \pm 1|}} \neq 0$$

de acuerdo al teorema de Wigner-Eckart (18), se cumple

$$\langle j m | \Gamma_{\mu}^1 | l_1 m - \mu \rangle = \langle j m | 1 \mu; l_1 m - \mu \rangle \langle j \| \Gamma^1 \| l_1 \rangle$$

donde $\langle j m | 1 \mu; l_1 m - \mu \rangle$ son los coeficientes de Clebsh-Gordan (18).

Necesitamos conocer $\langle j \| \Gamma^1 \| l_1 \rangle$ para $l_1 = j \pm 1$

Sea $j = l_1 + 1$, entonces

$$\langle j j | 1 1 l_1 l_1 \rangle_{l_1 = j-1} = 1$$

$$y \quad \langle j j | \Gamma_1^1 | l_1 = j-1, m_1 = j-1 \rangle = 1 \langle j \| \Gamma^1 \| l_1 = j-1 \rangle$$

$$= \int_{4\pi} \alpha_{\Omega} \{ Y_j^j(\Omega)^* [2^{-1/2}(x+iy)/r] Y_{j-1}^{j-1}(\Omega) \} d\Omega$$

$$d\Omega = dx dy dz$$

trabajamos con la definición (16):

$$Y_j^j(\Omega) = (-1)^j \{ (2j+1)! / 2^{2j+2} (j!)^2 \pi \}^{1/2} (x+iy)^j / r$$

que podemos reescribir como:

$$Y_j^d(\Omega) = \Gamma_1^{-1} Y_{j-1}^{d-1}(\Omega) \{(2j+1)/j\}^{1/2}$$

luego, $\Gamma_1^{-1} Y_{j-1}^{d-1}(\Omega) = \{j/(2j+1)\}^{1/2} Y_j^d$

y finalmente, $\langle j || \Gamma^{-1} || l_1 \rangle_{l_1=j-1} = \{j/(2j+1)\}$

con este resultado y los coeficientes de Clebsh-Gordan se construyen las siguientes expresiones de la ec. (6), para j y $l = p, d$ y f : (en unidades de :

$$5^{-1/2} \langle r | r \rangle_{d_p, d_f}, \langle r | r \rangle_{d_\delta} \equiv \int R_d R_\delta r^3 dr \text{ con } \delta = p, f)$$

$$\langle d_m | r | p_m \rangle = \hat{k} \{(4 - m^2)/3\}^{1/2}$$

$$\langle d_m | r | p_{m\pm 1} \rangle = \pm I_\pm \{(1 \mp m)(2 \mp m)/3\}^{1/2} / 2$$

$$\langle f_m | r | d_m \rangle = \hat{k} \{(9 - m^2)/7\}^{1/2}$$

$$\langle f_m | r | d_{m\pm 1} \rangle = \pm I_\pm \{(2 \mp m)(3 \mp m)/7\}^{1/2} / 2$$

$$\langle \delta | r | d \rangle = \langle d | r | \delta \rangle^*$$

Elementos de matriz para C_{3v} :

Obtenemos en forma separada las contribuciones p y f a

$\Gamma_{N \rightarrow V}$

	$e_1^+(1)$	$e_1^-(1)$	$a_1(1)$	$e_2^+(1)$	$e_2^-(1)$
$e_1^+(1)$	$-2^{\frac{1}{2}} \{c_1^{e_1^+} (c_1^{e_1^+})\} \hat{k}$	$i \{c_1^{e_1^+} (c_1^{e_1^+})\} I_+$	$\{c_1^{a_1} (c_1^{e_1^+})\} 2^{-\frac{1}{2}} I_-$	$-\{ (c_1^{e_1^+}) + c_1^{e_2^+} 2^{\frac{1}{2}} \} \hat{k}$	$-i \{ (c_1^{e_1^+}) + c_1^{e_2^+} 2^{\frac{1}{2}} \} I_+$
$e_1^-(1)$	$-i \{c_1^{e_1^+} (c_1^{e_1^+})\} I_-$	$-2^{\frac{1}{2}} \{ (c_1^{e_1^+}) + c_1^{e_1^+} \} \hat{k}$	$\{c_1^{a_1} (c_1^{e_1^+})\} 2^{-\frac{1}{2}} I_+$	$-i \{c_1^{e_2^+} (c_1^{e_1^+})\} 2^{\frac{1}{2}} I_-$	$-\{ (c_1^{e_1^+}) + c_1^{e_2^+} 2^{\frac{1}{2}} \} \hat{k}$
$a_1(1)$	$\{c_1^{a_1} c_1^{e_1^+} 2^{-\frac{1}{2}}\} I_+$	$\{c_1^{a_1} c_1^{e_1^+} 2^{-\frac{1}{2}}\} I_-$	$4c_1^{a_1} \hat{k}$	$2^{-\frac{1}{2}} \{c_1^{e_2^+} c_1^{a_1}\} I_+$	$2^{-\frac{1}{2}} \{c_1^{a_1} c_1^{e_2^+}\} I_-$
$e_2^+(1)$	$-\{c_1^{e_1^+} (c_1^{e_2^+})\} 2^{\frac{1}{2}} \hat{k}$	$i \{ (c_1^{e_2^+}) - c_1^{e_2^+} 2^{\frac{1}{2}} \} I_+$	$2^{-\frac{1}{2}} \{c_1^{a_1} (c_1^{e_2^+})\} I_-$	$-\{c_1^{e_2^+} (c_1^{e_2^+})\} \hat{k}$	$-i 2^{\frac{1}{2}} \{c_1^{e_2^+} (c_1^{e_2^+})\} I_+$
$e_2^-(1)$	$i \{c_1^{e_2^+} - (c_1^{e_2^+})\} I_-$	$-\{c_1^{e_1^+} (c_1^{e_2^+})\} 2^{\frac{1}{2}} \hat{k}$	$2^{-\frac{1}{2}} \{c_1^{a_1} (c_1^{e_2^+})\} I_+$	$i 2^{\frac{1}{2}} \{c_1^{e_2^+} (c_1^{e_2^+})\} I_-$	$-\{c_1^{e_2^+} (c_1^{e_2^+})\} \hat{k}$

TABLA III-A

Mezcla d-p: $\langle d(1) | \Gamma | d(1) \rangle^p$ (en unidad de $\chi^2 \langle \Gamma \Gamma \rangle_{dP} (15)^{-1/2}$)

	$e_1^+(1)$	$e_1^-(1)$	$a_1(1)$	$e_2^+(1)$	$e_2^-(1)$
$e_1^+(1)$	$-3^{-\frac{1}{2}}\{4(C_3^{e_1^+} + (C_3^{e_1^*})^*)\hat{k}$ $+ i5^{\frac{1}{2}}(C_2^{e_1^+} - (C_2^{e_1^*})^*)\hat{k}\}$	$6^{-\frac{1}{2}}\{((C_2^{e_1^*})^* - C_2^{e_1^+})(20)^{\frac{1}{2}}$ $- i((C_3^{e_1^*})^* + C_3^{e_1^+})\}I_+$	$-\frac{1}{2}\{2C_2^{a_1} + (10)^{\frac{1}{2}}iC_3^{a_1}$ $+ (12)^{\frac{1}{2}}(C_3^{e_1^*})^*\}I_-$	$-3^{-\frac{1}{2}}\{8^{\frac{1}{2}}((C_3^{e_1^*})^* + 2^{\frac{1}{2}}C_3^{e_1^+})$ $+ i5^{\frac{1}{2}}(2^{\frac{1}{2}}(C_2^{e_1^*})^* + C_2^{e_1^+})\hat{k}\}I_+$	$(5/3)^{\frac{1}{2}}((C_2^{e_1^*})^* - 2^{\frac{1}{2}}C_2^{e_1^+})$ $+ i6^{-\frac{1}{2}}(2^{\frac{1}{2}}(C_3^{e_1^*})^* - C_3^{e_1^+})\}I_+$
$e_1^-(1)$	$6^{-\frac{1}{2}}\{(20)^{\frac{1}{2}}(C_2^{e_1^+} - (C_2^{e_1^*})^*)$ $+ i(C_3^{e_1^+} + (C_3^{e_1^*})^*)\}I_-$	$3^{-\frac{1}{2}}\{4(C_3^{e_1^+} + (C_3^{e_1^*})^*)$ $+ i5^{\frac{1}{2}}((C_2^{e_1^*})^* - C_2^{e_1^+})\hat{k}\}I_+$	$-\frac{1}{2}\{(12)^{\frac{1}{2}}(C_3^{e_1^*})^* + 2C_3^{a_1}$ $+ i(10)^{\frac{1}{2}}C_3^{a_1}\}I_-$	$(5/3)^{\frac{1}{2}}(2^{\frac{1}{2}}C_2^{e_1^+} - C_2^{e_1^*})$ $+ i6^{-\frac{1}{2}}(C_3^{e_1^+} - 2^{\frac{1}{2}}(C_3^{e_1^*})^*)\}I_-$	$-3^{-\frac{1}{2}}\{8^{\frac{1}{2}}((C_3^{e_1^*})^* + 2^{\frac{1}{2}}C_3^{e_1^+})$ $+ i5^{\frac{1}{2}}(2^{\frac{1}{2}}(C_2^{e_1^*})^* + C_2^{e_1^+})\hat{k}\}I_+$
$a_1(1)$	$\frac{1}{2}\{i(10)^{\frac{1}{2}}C_3^{a_1} - (12)^{\frac{1}{2}}C_3^{e_1^+}$ $- 2C_2^{a_1}\}I_+$	$\frac{1}{2}\{-(12)^{\frac{1}{2}}(C_3^{e_1^+}) - 2C_2^{a_1}$ $+ i(10)^{\frac{1}{2}}C_3^{a_1}\}I_-$	$6\hat{k}C_2^{a_1}$	$-\frac{1}{2}\{(12)^{\frac{1}{2}}C_3^{e_1^+} - 2^{\frac{1}{2}}C_2^{a_1}$ $+ i(20)^{\frac{1}{2}}C_3^{a_1}\}I_+$	$-\frac{1}{2}\{(12)^{\frac{1}{2}}C_3^{e_1^+} - 2^{\frac{1}{2}}C_2^{a_1}$ $+ i(20)^{\frac{1}{2}}C_3^{a_1}\}I_-$
$e_2^+(1)$	$3^{-\frac{1}{2}}\{-8^{\frac{1}{2}}(C_3^{e_1^+} + 2^{\frac{1}{2}}(C_3^{e_1^*})^*)$ $+ i5^{\frac{1}{2}}((C_2^{e_1^*})^* + 2^{\frac{1}{2}}C_2^{e_1^+})\hat{k}\}I_+$	$(5/3)^{\frac{1}{2}}(2^{\frac{1}{2}}(C_2^{e_1^*})^* - C_2^{e_1^+})$ $- i6^{-\frac{1}{2}}((C_3^{e_1^*})^* - 2^{\frac{1}{2}}C_3^{e_1^+})\}I_+$	$\frac{1}{2}\{i(20)^{\frac{1}{2}}C_3^{a_1} - 2^{\frac{1}{2}}C_2^{a_1}$ $- (12)^{\frac{1}{2}}(C_3^{e_1^*})^*\}I_-$	$-3^{-\frac{1}{2}}\{8^{\frac{1}{2}}((C_3^{e_1^*})^* + C_3^{e_1^+})$ $- i(10)^{\frac{1}{2}}((C_2^{e_1^*})^* - C_2^{e_1^+})\hat{k}\}I_+$	$(5/3)^{\frac{1}{2}}((C_2^{e_1^*})^* - C_2^{e_1^+})$ $+ i3^{-\frac{1}{2}}((C_3^{e_1^*})^* + C_3^{e_1^+})\}I_+$
$e_2^-(1)$	$\{(5/3)^{\frac{1}{2}}(C_2^{e_1^+} - 2^{\frac{1}{2}}(C_2^{e_1^*})^*)$ $+ i6^{-\frac{1}{2}}((C_3^{e_1^*})^* - 2^{\frac{1}{2}}C_3^{e_1^+})\}I_-$	$3^{-\frac{1}{2}}\{-8^{\frac{1}{2}}(C_3^{e_1^+} + 2^{\frac{1}{2}}(C_3^{e_1^*})^*)$ $+ i5^{\frac{1}{2}}((C_2^{e_1^*})^* + 2^{\frac{1}{2}}C_2^{e_1^+})\hat{k}\}I_+$	$\frac{1}{2}\{i(20)^{\frac{1}{2}}C_3^{a_1} - (12)^{\frac{1}{2}}$ $\cdot (C_3^{e_1^*})^* - 2^{\frac{1}{2}}C_2^{a_1}\}I_+$	$(5/3)^{\frac{1}{2}}(2^{\frac{1}{2}}C_2^{e_1^+} - C_2^{e_1^*})$ $- i3^{-\frac{1}{2}}((C_3^{e_1^*})^* + C_3^{e_1^+})\}I_-$	$-3^{-\frac{1}{2}}\{8^{\frac{1}{2}}((C_3^{e_1^*})^* + C_3^{e_1^+})$ $- i(10)^{\frac{1}{2}}(C_2^{e_1^+} - (C_2^{e_1^*})^*)\hat{k}\}I_+$

TABLA III-B

Mezcla d-f: $\langle d(1) | \Gamma | d(1) \rangle^f$ (en unidad $\eta^2 \langle \Gamma \rangle_{df} (35)^{-1/2}$)

II-F. $R_{N \rightarrow V}$ PARA C_{3v} y C_{2v}

La Matriz Fuerza Rotatoria, monoeléctronica, se obtiene directamente del producto de las Matrices de Transición Dipolo Eléctrico y Magnético de acuerdo a la ec. (1).

i) C_{3v} : (En unidad de $\Lambda^{\delta=p,f}$; $\Lambda^{\delta} = \eta^2 (e^2 \hbar / 2mc) \langle r_{\nu} \rangle_{\delta d} \langle r_{\Gamma} \rangle_{d\delta} \Delta E_{\delta}^{-1} (70\pi)^{-1/2}$)

Tabla IV-A

$R_{N \rightarrow V}^{d-p}$	$e_1^+(1)$	$e_1^-(1)$	$a_1(1)$	$e_2^+(1)$	$e_2^-(1)$
$e_1^+(1)$	0	0	1	3	0
$e_1^-(1)$	0	0	-1	0	-3
$a_1(1)$	-1	-1	0	1	-1
$e_2^+(1)$	-3	0	-1	0	0
$e_2^-(1)$	0	3	1	0	0

Tabla IV-B

$R_{N \rightarrow V}^{d-f}$

	$e_1^+(1)$	$e_1^-(1)$	$a_1(1)$	$e_2^+(1)$	$e_2^-(1)$
$e_1^+(1)$	0	0	-1	-1.569	0
$e_1^-(1)$	0	0	1	0	1.569
$a_1(1)$	1	-1	0	-1	1
$e_2^+(1)$	1.569	0	1	0	0
$e_2^-(1)$	0	-1.569	-1	0	0

ii) $C_{2v}^{(*)}$

$$R_{N \rightarrow V}^{d-p} : [\text{Nulo}]$$

$$R_{N \rightarrow V}^{d-f} : [\text{Nulo}]$$

Estos resultados estan de acuerdo con la deducción de la existencia de $R_{N \rightarrow V}$ por argu-

(*)Se consideró innecesario presentar las matrices involucradas en $R_{N \rightarrow V}(C_{2v})$. Como veremos a continuación, la ausencia de DC en las transiciones obtenida por el cálculo, es coincidente con la deducción en base a consideraciones de simetría en $R_{N \rightarrow V}$ para la aproximación ortoaxial.

mentos de simetría:

Podemos escribir:

$$R_{N \rightarrow V} = \text{Im} \sum_{i=1}^3 \langle N | \Gamma_i | V \rangle \langle V | L_i | N \rangle$$

Sea $|N\rangle \in \Gamma$

y $|V\rangle \in \Gamma'$ (Γ, Γ' : rep. irred. del grupo)

En C_{2v} los operadores x, y y z transforman como b_1 , b_2 y a_1 respectivamente. Entonces,

$\langle N^\Gamma | \Gamma | V^{\Gamma'} \rangle = 0$, salvo que $\{b_1 + b_2 + a_2\} \times \Gamma'$ contenga a Γ , puesto que a_1 debe pertenecer a $\Gamma \Gamma \Gamma'$

Ahora, razonemos con el operador L:

L_x , L_y y L_z transforman respectivamente como b_2 , b_1 y a_2 . Para que $R_{N \rightarrow V}$ no se anule se requiere que al menos uno de los tres términos $\langle N | \Gamma_i | V \rangle \langle V | L_i | N \rangle$ sea distinto de cero:

$$\langle N|x|V \rangle \langle V|L_x|N \rangle = \{\Gamma_{b_1} \Gamma'\} \{\Gamma'_{b_2} \Gamma\} = 0$$

$$\langle N|y|V \rangle \langle V|L_y|N \rangle = \{\Gamma_{b_2} \Gamma'\} \{\Gamma'_{b_1} \Gamma\} = 0$$

$$\langle N|z|V \rangle \langle V|L_z|N \rangle = \{\Gamma_{a_1} \Gamma'\} \{\Gamma'_{a_2} \Gamma\} = 0$$

luego, $R_{N \rightarrow V}^{dp, df} (C_{2v}) = 0$

Para C_{3v} existen las siguientes condiciones:

$$\left. \begin{aligned} R_x = \Gamma_x = e : \{\Gamma_e \Gamma'\} \{\Gamma' e \Gamma\} &= 0 \\ R_y = \Gamma_y = e : \{\Gamma_e \Gamma'\} \{\Gamma' e \Gamma\} &= 0 \end{aligned} \right\} \text{Salvo que } \Gamma \text{ o } \Gamma', \text{ o ambas, sean bidimensionales.}$$

$$R_z = a_1, \Gamma_z = a_2 : \{\Gamma_{a_1} \Gamma'\} \{\Gamma'_{a_2} \Gamma\} = 0, \text{ Salvo que } \Gamma = \Gamma' = e$$

Es decir, $R_{N \rightarrow V}^{dp, df} (C_{3v}) \neq 0$

Analicemos la consecuencia de estos resultados para C_{3v} .

Con valores obtenidos de la literatura para las integrales radiales y los divisores -

de energía (13) podemos intentar la siguiente relación para las unidades Λ de las matrices anteriores:

$$\Lambda^f \cong 3\Lambda^p < 0$$

Las Fuerzas Rotatorias con las contribuciones p y f, en unidad de $2|\Lambda^p|$, para las transiciones $d \rightarrow d$ son:

N	→	V	$R_{N \rightarrow V}^{d,pf}(C_{3v})$; (en unidad de Λ^{pf})
$a_1(1)$	→	$e_1^+(1)$	-1
$a_1(1)$	→	$e_1^-(1)$	1
$e_2^+(1)$	→	$e_1^+(1)$	-0.85
$e_2^+(1)$	→	$e_1^-(1)$	0
$e_2^-(1)$	→	$e_1^+(1)$	0
$e_2^-(1)$	→	$e_1^-(1)$	0.85

Se observa que la suma de los valores de $R_{N \rightarrow V}$ para las transiciones ($e_2^+(1)$, $a_1(1) \rightarrow e_1^+(1)$) es cero. Examinemos la transición $a_1 \rightarrow e_1^+$,

un fotón incidente de polarización lineal gira su plano de polarización en determinado sentido. Si reflejamos especularmente este proceso, el estado a_1 sigue siendo autoestado de energía sin ningún cambio, e_1^+ va a e_1^- y el fotón girará en sentido opuesto al estado original (Fig. 3). Sumando ambos procesos vemos que no existe $R_{a_1 \rightarrow e_1}$. Si hay distorsión en la molécula, es decir, pérdida de la característica de simetría de reflexión especular, el resultado anterior no es válido, siendo el remanente efectivo de $R_{a_1 \rightarrow e_1}$ proporcional a la distorsión.

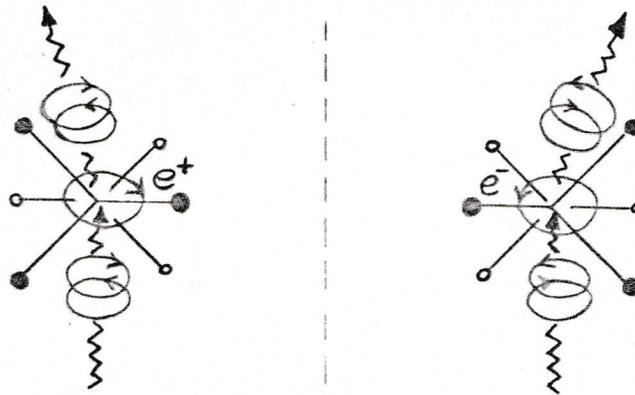


FIGURA N°3

Reflexión especular del giro del plano de polarización.

III. LAS SIMETRIAS REALES : C_1 y C_3

Los ángulos metal-ligantes y las cargas parciales en los átomos de este tipo de complejos se desconocen. Por esta razón, no ha sido posible aplicar otro modelo que no sea el de Campo Cristalino, con su simplicidad y limitaciones, en las caracterizaciones electrónicas.

Suponemos dos formas en que se comunica la asimetría a los sistemas $\text{Co}(\text{O}_3\text{N}_3)$ por las cadenas de aminoácidos: el efecto sobre las cargas en los átomos de Nitrógeno y Oxígeno y en el efecto de contracción del ángulo O-Co-N. Expresamos estos efectos a través de nuevos potenciales perturbativos sobre los arreglos C_{2v} y C_{3v} que nos conducen a las simetrías totales C_1 y C_3 respectivamente.

III.A. ORBITALES.

Definimos los orbitales corregidos, $|\tilde{N}\rangle$, a C_1 y C_3 de la forma general

$$|\tilde{N}\rangle = |N\rangle + |\delta N\rangle \quad ; \text{ idem para } |\tilde{V}\rangle$$

$|N\rangle$ son las nuevas funciones de orden cero y corresponden a los viejos orbitales perturbados para C_{2v} y C_{3v} . En esta parte del cálculo nos restringimos a la mezcla d - p. Siendo la energía de los orbitales f mayor que en los p, su participación la suponemos menos significativa.

Escribimos los $|N\rangle$ en coordena-

das cartesianas:

$|N(C_{2v})\rangle$

$$a_1^+ = (12)^{-1/2} (3z^2 - r^2) + C^{a_1^+} z$$

$$a_1^- = 2^{-1} (x^2 - y^2) + C^{a_1^-} z$$

$$a_2 = xy$$

$$b_1 = xz + C^{b_1} x$$

$$b_2 = yz + C^{b_2}y$$

$$|N(C_{3v})\rangle$$

$$e_1^+(e_g) = -\alpha(x+iy)z + i\beta(x-iy)^2 + C_1^{e_1^+}(x+iy)$$

$$e_1^-(e_g) = -\alpha(x-iy)z - i\beta(x+iy)^2 - C_1^{e_1^-}(x-iy)$$

$$a_1(t_{2g}) = (3z^2 - r^2) + C^{a_1}z$$

$$e_2^+(t_{2g}) = \beta(x+iy)z + i\alpha(x-iy)^2 + C_1^{e_2^+}(x+iy)$$

$$e_2^-(t_{2g}) = \beta(x-iy)z - i\alpha(x+iy)^2 - C_1^{e_2^-}(x-iy)$$

$$\alpha = -(2/3)^{1/2} ; \beta = 3^{-1/2}$$

Obsérvese que $e_i^+ = (e_i^-)^*$, esto es, se pasa de uno a otro por inversión temporal (19).

En general, se incluye en $|N\rangle$ la parte de $|\delta N\rangle$ de igual simetría. Por ejemplo, para $|\tilde{N}\rangle_{C_1}$ con $|N\rangle = |a_1^+\rangle$:

$$|\delta N\rangle = K_{a_2}^{a_1^+} |xy\rangle + K_{b_1}^{a_1^+} |xz + C^{b_1}x\rangle + K_{b_2}^{a_1^+} |yz + C^{b_2}y\rangle \quad \left. \vphantom{|\delta N\rangle} \right\} (8)$$

donde $K_{\Gamma'}^{\Gamma} = \langle \Gamma' | V^{\Gamma} | \Gamma \rangle / E_{\Gamma \Gamma'}$

III.B. TERMINOS DE $\langle \tilde{N} | \Gamma | \tilde{V} \rangle \langle \tilde{V} | L | \tilde{N} \rangle$

Nos interesa el nuevo producto $\langle \tilde{N} | \Gamma | \tilde{V} \rangle \langle \tilde{V} | L | \tilde{N} \rangle$ de la ec. (1). En el desarrollo de esta expresión conservamos los términos de orden $\gg k_{\Gamma}^{\Gamma} c^{\Gamma}$:

$$\begin{aligned} \langle N | \Gamma | V \rangle \langle V | L | N \rangle &= \langle N | \Gamma | \delta V \rangle \langle V | L | N \rangle + \langle \delta N | \Gamma | V \rangle \langle V | L | N \rangle \\ &+ \langle N | \Gamma | V \rangle \langle V | L | \delta N \rangle + \langle N | \Gamma | V \rangle \langle \delta V | L | N \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

Analícemos, para la corrección C_1 , el término

$$\begin{aligned} \langle N | \Gamma | V \rangle \langle V | L | \delta N \rangle &= \langle N | x | V \rangle \langle V | L_x | \delta N \rangle \\ &+ \langle N | y | V \rangle \langle V | L_y | \delta N \rangle \\ &+ \langle N | z | V \rangle \langle V | L_z | \delta N \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

Recordemos que los $|N\rangle$ y $|V\rangle$ tienen simetría definida en C_{2v} . Llamemos μ_i las representaciones de los L_i y X_i a las de Γ_i . Se puede ver para la ec. (10) de la tabla de caracteres del grupo C_{2v} :

$$X_i = \mu_i \times a_2$$

además $|\Gamma V\rangle = |\Gamma N \times \mu_i \times a_2\rangle$, entonces, sólo los términos

$$|\Gamma N\rangle = |\Gamma N \times a_2\rangle \tag{11}$$

son contribuciones no nulas a (10).

Una relación similar para δV nos dan los argumentos de simetría en el producto $\langle N|\Gamma V\rangle \langle \delta V|L_i N\rangle$ de ec. (9)

$$|\Gamma \delta V\rangle = |\Gamma V \times a_2\rangle \tag{12}$$

Las ecs. (11) y (12) son dos importantes resultados. Además de simplificar el cálculo - de $R_N^{\tilde{v}} \rightarrow \tilde{v}$, nos anticipan dos interesantes conclusiones: (*)

- a) El potencial de perturbación sobre C_{2v} que nos lleve a C_1 es de simetría a_2 en C_{2v} , y
- b) Como implicancia de esto, sólo se perturbarán los orbitales de C_{2v} con simetrías conectadas a través de a_2 .

Para las combinaciones orbitales - d-d y p-p definidas en los $|N\rangle$ de C_3 es adecuado tomar una combinación similar de los operadores Γ_i y L_i .

Se define,

$$\Gamma^{\pm} = x \pm iy$$

$$L^{\pm} = L_x \pm iL_y$$

(*) En la siguiente página se deducen conclusiones similares para C_3 . Con la obtención de la forma analítica de los potenciales \tilde{v} , quedarán demostradas tales conclusiones (Ver III.C).

e introduciendo estas definiciones

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{N} | \Gamma | \tilde{V} \rangle \langle \tilde{V} | L | \tilde{N} \rangle &= \langle \tilde{N} | \Gamma^+ | \tilde{V} \rangle \langle \tilde{V} | L^- | \tilde{N} \rangle / 2 \\
 &+ \langle \tilde{N} | \Gamma^- | \tilde{V} \rangle \langle \tilde{V} | L^+ | \tilde{N} \rangle / 2 \\
 &+ \langle \tilde{N} | z | \tilde{V} \rangle \langle \tilde{V} | L_z | \tilde{N} \rangle
 \end{aligned} \tag{13}$$

Las representaciones bidimensionales de C_{3v} , como de C_3 , no nos permiten inferir información como en C_{2v} . Sin embargo, en C_3 se mezcla a_1 y a_2 de C_{3v} , este hecho hace referencia a un potencial de simetría $a_2(C_{3v})$ que reduce C_{3v} a C_3 , como comprobaremos en la próxima sección. Con esta premisa se derivan criterios para la evaluación de la expresión (13).

v^{a_2} comunica las siguientes simetrías:

$$\begin{aligned}
 a_2 \times \Gamma_N &= \Gamma_N \\
 a_2 \times \begin{cases} a_1 \\ e_2^\dagger \\ e_1^\dagger \end{cases} &= \begin{cases} a_2 \\ e_1^\dagger \\ e_2^\dagger \end{cases}
 \end{aligned} \tag{14}$$

Obsérvese que para $\Gamma_N = a_1$ corresponde $\Gamma_N = a_2$, pero no existe función monoeléctronica que transforme como $a_2(C_{3v})$. También debe notarse que para $\Gamma_N = e^{\pm}$ no corresponde una combinación $\Gamma_N = e^{\mp}$. (Demostración:

Sea $\Gamma_N = e^+$ con $\Gamma_N = e^-$, entonces de acuerdo a Ec.(8), tenemos,

$$\begin{aligned} K_{e^-}^{e^+} &= \langle e^- | V^{a_2} | e^+ \rangle \Delta \xi^{-1}, \text{ aplicamos la operación } \hat{C}_3(C_{3v}) \\ &= \langle e^- | \hat{C}_3 V^{a_2} \hat{C}_3^{-1} | e^+ \rangle \Delta \xi^{-1} \\ &= \langle \omega^{-1} e^- | V^{a_2} | \omega e^+ \rangle \Delta \xi^{-1} = \omega^2 \langle e^- | V^{a_2} | e^+ \rangle \Delta \xi^{-1}, \text{ pero } \omega^2 \neq 1 \end{aligned}$$

luego, $K_{e^-}^{e^+} = K_{e^+}^{e^-} = 0$.

La ec.(13) finalmente se reducirá a términos que pueden ser descritos como:

$$\{\Gamma \Gamma' \Gamma''\} \{\Gamma' \Gamma'' \Gamma\} = \{\Gamma \Gamma' \Gamma''\} \{\Gamma' \Gamma'' \Gamma\} \delta(\Gamma \Gamma' \Gamma'') \delta(\Gamma' \Gamma'' \Gamma) \quad (15)$$

$\delta(\Gamma \Gamma' \Gamma'')$ y $\delta(\Gamma' \Gamma'' \Gamma)$ son deltas de Kronecker (17).

Para $\Gamma^{\pm} \Gamma = e^{\pm}$ las reps. irreeds. $\Gamma(L)$ y $\Gamma(r)$ se obtienen usando el conocido efecto de los operadores dipolo eléctrico y magnético sobre los armónicos esféricos,

$$\left. \begin{aligned} L^{\pm} e^{\mp} &= a_1 \\ L^{\pm} e^{\pm} &= e^{\mp} \\ \Gamma^{\pm} e^{\pm} &= e^{\mp} \\ \Gamma^{\pm} e^{\mp} &= a_1 + a_2 \end{aligned} \right\} (16)$$

A partir de estas relaciones se deducen los términos no nulos en la ec. (13). Veamos para $\Gamma_N = a_1$ y $\Gamma_V = e^+$. Con los resultados de (14) les corresponde:

$$\Gamma_N = a_1 + a_2$$

$$\Gamma_V = e_1^+ + e_2^+$$

en la expansión (13) sólo sobrevive a la condición de -
contener la rep. a_1 , el término:

$$\begin{aligned}\langle \tilde{N} | \Gamma^- | \tilde{V} \rangle \langle \tilde{V} | \Gamma^+ | \tilde{N} \rangle &= \langle \tilde{N} | (a_1 + a_2) \rangle \langle \Gamma^- \tilde{V} | \tilde{N} \rangle \\ &= \langle \tilde{N} | (a_1 + a_2) \rangle \langle (a_1 + a_2) | \tilde{N} \rangle \neq 0\end{aligned}$$

con $\Gamma_V = e_1^-$ sobrevive $\langle \tilde{N} | \Gamma^+ | \tilde{V} \rangle \langle \tilde{V} | \Gamma^- | \tilde{N} \rangle$

y $\Gamma_V = a_1, a_2$ sobrevive $\langle \tilde{N} | z | \tilde{V} \rangle \langle \tilde{V} | L_z | \tilde{N} \rangle$

III.C. POTENCIALES DE CORRECCION

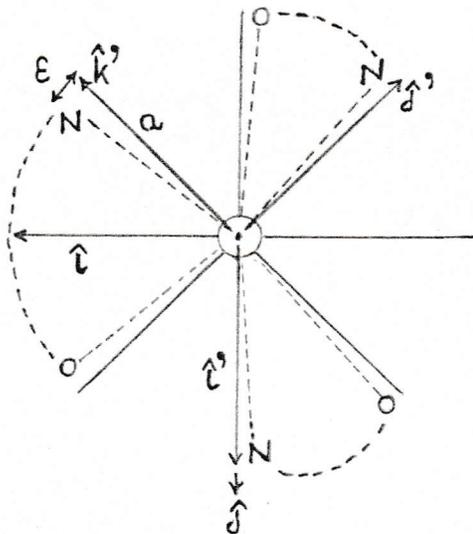


FIGURA N°4

El vector \hat{k} se ubica normal a la página.

En la figura N°4 se representa la contracción ϵ para el ángulo OCN de los complejos $cis(+)(C_3)$. Las posiciones de los átomos de O y N quedan determinadas en nuestro sistema de referencia, coordenadas no primadas, por

$$\begin{aligned}
 N : \hat{c}' - \varepsilon \hat{k}' &= -\hat{c}(1+2\varepsilon)6^{-1/2} + \hat{J}2^{-1/2} + \hat{k}(1-\varepsilon)3^{-1/2} &= \vec{f}_1 \\
 \hat{J}' - \varepsilon \hat{c}' &= \hat{c}(\varepsilon-1)6^{-1/2} - \hat{J}(1+\varepsilon)2^{-1/2} + \hat{k}(1-\varepsilon)3^{-1/2} &= \vec{f}_2 \\
 \hat{k}' - \varepsilon \hat{J}' &= \hat{c}(2+\varepsilon)6^{-1/2} + \hat{J}\varepsilon 2^{-1/2} + \hat{k}(1-\varepsilon)3^{-1/2} &= \vec{f}_3 \\
 0 : -\hat{c}' + \varepsilon \hat{J}' &= \hat{c}(1-\varepsilon)6^{-1/2} - \hat{J}(1+\varepsilon)2^{-1/2} + \hat{k}(\varepsilon-1)3^{-1/2} &= \vec{f}_4 \\
 -\hat{J}' + \varepsilon \hat{k}' &= \hat{c}(1+2\varepsilon)6^{-1/2} + \hat{J}2^{-1/2} + \hat{k}(\varepsilon-1)3^{-1/2} &= \vec{f}_5 \\
 -\hat{k}' + \varepsilon \hat{c}' &= -\hat{c}(2+\varepsilon)6^{-1/2} + \hat{J}\varepsilon 2^{-1/2} + \hat{k}(\varepsilon-1)3^{-1/2} &= \vec{f}_6
 \end{aligned}$$

No hacemos diferencia en ε y a - (longitud de enlace) para 0 y N. Hemos tomado $\varepsilon \gg 0$, esto nos lleva a una molécula con orientación definida, para ε de signo opuesto se obtiene su imagen especular.

El potencial adicional, producto de este desplazamiento ε , lo expresamos a través de una expansión del potencial total V_{C_3} , esto es,

$$\begin{aligned}
 V_{C_3} &= \sum_{i=1}^6 V_i(|\vec{r} - \vec{r}_i^0|) \\
 &= \sum_{i=1}^6 V_i(|\vec{r} - \vec{r}_i^0|) + \varepsilon \sum_{i=1}^6 \frac{\partial V_i(r=|\vec{r} - \vec{r}_i^0|)}{\partial r} \frac{(\vec{r}_i^0 \cdot \vec{r} - |\vec{r}_i^0|^2)}{|\vec{r} - \vec{r}_i^0|^3} \frac{\partial \vec{r}_i^0}{\partial \varepsilon} \quad (17) \\
 &= V_{C_{3V}} + \delta V_{C_{3V} \rightarrow C_3}
 \end{aligned}$$

donde, $\vec{f}_i \equiv \vec{f}_i(1-\epsilon)$

y $\vec{f}_i^0 \equiv \vec{f}_i(\epsilon)|_{\epsilon=0}$

El primer término de (17) es la contribución $V_{C_{3v}}$ y el segundo la $V_{C_{3v} \rightarrow C_3}$ a V_{C_3} .

$$\left. \begin{aligned} \text{En general, } V_N(r) &= \frac{e^2 \alpha_N}{r} \\ V_0(r) &= \frac{e^2 \alpha_0}{r} \end{aligned} \right\} (18)$$

α_N y α_0 son las cantidades de carga efectiva en N y 0 respectivamente. Obviamente $\alpha_0 \gg \alpha_N$.

Con las ecs. (18) el desarrollo de la expresión para $V_{C_{3v} \rightarrow C_3}$ es,

$$\begin{aligned} V_{C_{3v} \rightarrow C_3} &= \epsilon \sum_{i=1}^6 \frac{\partial V_i(r=|\vec{r}-\vec{f}_i^0 a|)}{\partial r} \frac{(\vec{f}_i^0 a - \vec{r})}{|\vec{r}-\vec{f}_i^0 a|} \frac{\partial f_i a}{\partial \epsilon} \\ &= -e^2 a \epsilon \left\{ \alpha_N \sum_{j=1}^3 \frac{-\vec{p} \cdot \vec{g}_j 2^{1/2} + a}{[(\vec{p} - \vec{e}_j a (2/3)^{1/2})^2 + (z - a 3^{-1/2})^2]^{3/2}} \right. \\ &\quad \left. + \alpha_0 \sum_{j=1}^3 \frac{-\vec{p} \cdot \vec{g}_{j+1} 2^{1/2} + a}{[(\vec{p} + \vec{e}_j a (2/3)^{1/2})^2 + (z + a 3^{-1/2})^2]^{3/2}} \right\} \end{aligned} \quad (19)$$

donde,

$$\vec{g}_1 = -\hat{i} 3^{1/2}/2 + \hat{j}/2 \quad ; \quad \frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{E}} = 2^{1/2} \vec{g}$$

$$\vec{g}_2 = -\hat{j}$$

$$\vec{g}_3 = \hat{i} 3^{1/2}/2 + \hat{j}/2$$

$$\vec{g}_4 = \vec{g}_1$$

$$\vec{e}_1 = -\hat{i}/2 + \hat{j} 3^{1/2}/2 \quad ; \quad \vec{f}_{j=1,2,3}^0 = 3^{-1/2} (\hat{k} + 2^{1/2} \vec{e}_j)$$

$$\vec{e}_2 = -\hat{i}/2 - \hat{j} 3^{1/2}/2$$

$$\vec{e}_3 = \hat{i}$$

$$\vec{p} = \hat{i}x + \hat{j}y, \text{ vector polar}$$

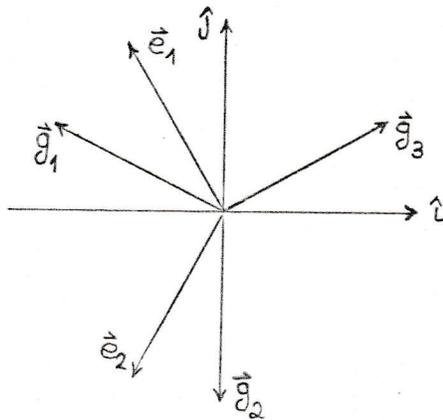


FIGURA N°5

Representación de los vectores \vec{e} y \vec{g} .

Sólo un potencial que pertenezca a una combinación de las reps. $a_1 + a_2$ puede reducir a C_{3v} a C_3 , puesto que la rep. irred. e es invariante en C_3 . Pero como la simetría del sistema es también invariante con la acción de un potencial de simetría a_1 , solamente estamos interesados en la contribución a_2 . Debemos entonces, aplicar sobre $V_{C_{3v} \rightarrow C_3}$ el Operador de Proyección (20) a_2 de C_{3v} , P^{a_2} :

$$\begin{aligned} P^{a_2} &= 6^{-1} (e + C_3 + C_3^2 - \sigma_V^{(1)} - \sigma_V^{(2)} - \sigma_V^{(3)}) \\ &= 6^{-1} (e + C_3 + C_3^2 - \sigma_V^{(1)} (e + C_3 + C_3^2)) \end{aligned}$$

$$\text{con } \sigma_V^{(1)} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} V_{C_{3v} \rightarrow C_3}^{a_2} &= P^{a_2} V_{C_{3v} \rightarrow C_3} \\ &= -\frac{e^2 a \mathcal{E}}{2} \left\{ \alpha_N \sum_{j=1}^3 \frac{\vec{p} \cdot \vec{g}_{j+2} 2^{1/2}}{[(\vec{p} - \vec{e}_j a(3/2)^{1/2})^2 + (\mathbb{E} - a 3^{-1/2})^2]^{3/2}} \right. \\ &\quad \left. + \alpha_0 \sum_{j=1}^3 \frac{\vec{p} \cdot \vec{g}_{j+2} 2^{1/2}}{[(\vec{p} + \vec{e}_j a(3/2)^{1/2})^2 + (\mathbb{E} + a 3^{1/2})^2]^{3/2}} \right\} \begin{matrix} \vec{g}_4 = \vec{g}_1 \\ \vec{g}_5 = \vec{g}_2 \end{matrix} \end{aligned}$$

Puede demostrarse, ayudados por la Fig. (5), que la expresión para $V_{C_{3v} \rightarrow C_3}$ (ec. 19), en acuerdo a lo discutido anteriormente, transforma como a_1 en C_3 , es decir, $a_1 + a_2$ en C_{3v} y que efectivamente $V_{C_{3v} \rightarrow C_3}^a$ lo hace como a_2 en el grupo C_{3v} .

Del desarrollo por serie de Taylor de los términos de la ec. (20) hasta el primer orden no trivial no nulo se obtiene finalmente,

$$V_{C_{3v} \rightarrow C_3}^{a_2} = -2.65 e^2 \bar{a}^{-4} \varepsilon (d_0 - \alpha_N) (Y^3 - 3X^2Y) \quad (21)$$

$$\sim Y^3 - 3X^2Y = i/2 \{(X+iY)^3 - (X-iY)^3\} \propto Y_3^3(\Omega) - Y_3^{-3}(\Omega)$$

En forma similar se deriva el potencial perturbativo para el descenso de C_{2v} a C_1

$$V_{C_{2v} \rightarrow C_1}^{a_2} = 3 e^2 \bar{a}^{-4} \varepsilon (d_0 + \alpha_N) XY \quad (22)$$

$$\propto Y_2^2(\Omega) - Y_2^{-2}(\Omega)$$

En ambos potenciales se satisface la condición de la ecuación de Laplace: $\nabla^2 V^{a_2} \equiv 0$.

$V_{C_{2v}}^{a_2} \rightarrow C_1$ es una función par, esto es, conecta los orbitales d-d y p-p. En cambio, $V_{C_{3v}}^{a_2} \rightarrow C_3$ es impar y mezcla los orbitales d y p. Es interesante observar la dependencia de estos potenciales con ϵ ($\epsilon \gg 0$), α_0 y α_N ($\alpha_0 \gg \alpha_N$).

III.D. NIVELES DE ENERGIA

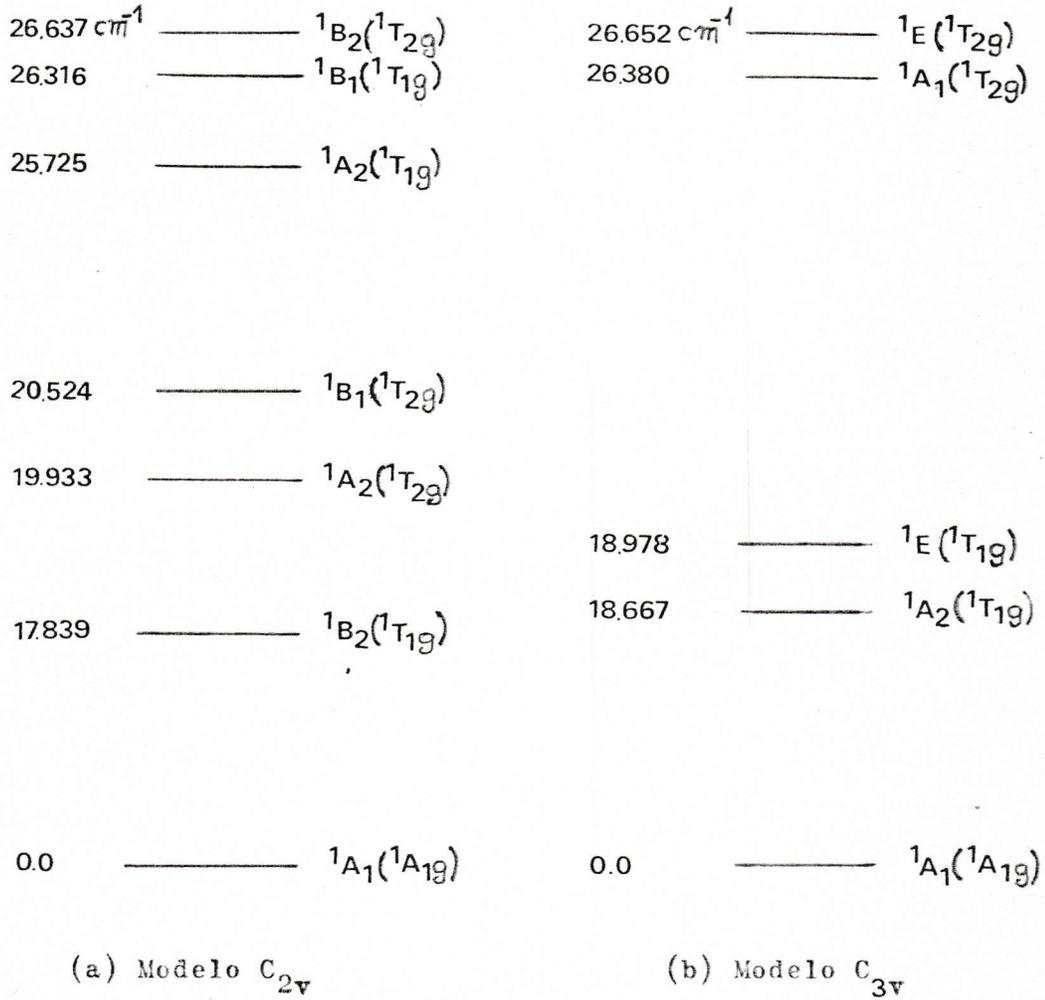


FIGURA N°6

Energías calculadas en la ref. (15).

La construcción de los orbitales $|\tilde{N}\rangle$ de las simetrías reales a partir de la perturbación de los orbitales $|N\rangle$ de las microsimetrías requiere del conocimiento de sus energías en estas aproximaciones (ec. 8). Los diagramas de correlación de la Fig. (6) son los obtenidos en la ref. (15). Las energías calculadas, en el esquema de campo fuerte, están en una buena correspondencia con los valores experimentales.

Las funciones de estado de C_{2v} se relacionan en forma simple con nuestras funciones mono electrónicas involucradas en las transiciones. Contrariamente en C_{3v} , las funciones polieletrónicas no se obtienen de las transiciones entre los orbitales mono electrónicos como un solo determinante de Slater. En este caso, proponemos combinaciones de funciones determinantes más simples en la obtención de las funciones totales de estado que aquellas usadas en la ref. (15). Analizando el efecto de los planos y rotaciones de C_{3v}

se concluye que las funciones polieletrónicas son las siguientes:

$$|{}^1A_1({}^1A_{1g})\rangle = (0) \quad ; \quad (0) = |e_2^+ \bar{e}_2^+ e_2^- \bar{e}_2^- a_1 \bar{a}_1|$$

$$|{}^1E^-({}^1T_{1g})\rangle = 2^{-1/2}\{(1)-(\bar{1})\} \quad ; \quad (1) = |e_2^+ \bar{e}_2^+ e_2^- \bar{e}_2^- e_1^- a_1|$$

$$|{}^1E^+({}^1T_{1g})\rangle = |{}^1E^-({}^1T_{1g})\rangle^*$$

$$|{}^1E^-({}^1T_{2g})\rangle = 2^{-1/2}\{(2)-(\bar{2})\} \quad ; \quad (2) = |e_2^+ \bar{e}_2^+ e_2^- e_1^+ a_1 \bar{a}_1|$$

$$|{}^1E^+({}^1T_{2g})\rangle = |{}^1E^-({}^1T_{2g})\rangle^*$$

$$|{}^1A_1({}^1T_{2g})\rangle = 2^{-1/2}\{(3)-(\bar{3})\} \quad ; \quad (3) = 2^{-1/2}\{|e_2^+ e_2^- a_1 \bar{a}_1 e_2^+ e_1^-| \\ + |e_2^+ e_2^- a_1 \bar{a}_1 e_2^- e_1^+|\}$$

$$|{}^1A_2({}^1T_{1g})\rangle = 2^{-1/2}\{(4)-(\bar{4})\} \quad ; \quad (4) = 2^{-1/2}\{|e_2^+ e_2^- a_1 \bar{a}_1 e_2^+ e_1^-| \\ - |e_2^+ e_2^- a_1 a_1 e_2^- e_1^+|\}$$

III.E. EXPRESIONES PARA $R_{\tilde{N}}^{\tilde{N}} \longrightarrow \tilde{V}$.

Tomemos como ejemplo de cálculo -

$R_{\tilde{N}}^{\tilde{N}} \longrightarrow \tilde{V}$ de los sistemas C_3 para la transición de -

$|N\rangle = |{}^1A_1({}^1A_{1g})\rangle$ a $|V\rangle = |{}^1A_2({}^1T_{2g})\rangle$ en C_{3v} . -

Las correspondientes funciones C_3 , de acuerdo a ecs. -
(14), son:

$$\left. \begin{aligned} |\tilde{N}\rangle &= |{}^1A_1({}^1A_{1g})\rangle + K_{{}^1A_2({}^1T_{1g})}{}^1A_1({}^1A_{1g}) |{}^1A_2({}^1T_{1g})\rangle \\ |\tilde{V}\rangle &= |{}^1A_2({}^1T_{1g})\rangle + K_{{}^1A_1({}^1A_{1g})}{}^1A_2({}^1T_{1g}) |{}^1A_1({}^1A_{1g})\rangle \\ &\quad + K_{{}^1A_1({}^1T_{2g})}{}^1A_2({}^1T_{1g}) |{}^1A_1({}^1T_{2g})\rangle \end{aligned} \right\} (23)$$

Los $K_{\Gamma}^{\Gamma'}$ han sido definidos en las ecs.(8). Expresados -
a través de orbitales monoeléctricos quedan:

$$K_{{}^1A_2({}^1T_{1g})}{}^1A_1({}^1A_{1g}) = 2^{-1/2} \{ \langle e_1^- | V_{C_{3v} \rightarrow C_3}^{a_2} | e_2^- \rangle - \langle e_1^+ | V_{C_{3v} \rightarrow C_3}^{a_2} | e_2^+ \rangle \} / E_{{}^1A_1({}^1A_{1g})} - E_{{}^1A_2({}^1T_{1g})}$$

$$K_{1A_2(1T_{1g})}^{1A_1(1T_{2g})} = 2i \operatorname{Im} \left\{ \langle e_2^+ | V_{C_{3V} \rightarrow C_3}^{a_2} | e_2^+ \rangle + \langle e_1^- | V_{C_{3V} \rightarrow C_3}^{a_2} | e_1^- \rangle \right\} / E_{1A_1(1T_{2g})} - E_{1A_2(1T_{1g})}$$

$$K_{1A_2(1T_{1g})}^{1A_1(1A_{1g})} = -K_{1A_1(1A_{1g})}^{1A_2(1T_{1g})}$$

En las Tablas V-A y B, se dan los elementos de matriz $\langle \Gamma' | V^{a_2} | \Gamma \rangle$ requeridos en nuestros cálculos.

Tabla V-A

Simetría C_1 : (en unidad de $e^2 a^{-4} \epsilon (\alpha_0 - \alpha_N) \langle x^2 y^2 z^2 \rangle$)

$$\begin{aligned} \langle a_2 | V_{C_{2V} \rightarrow C_1}^{a_2} | a_1^+ \rangle &= 3.46 \\ &= \langle a_1^+ | V_{C_{2V} \rightarrow C_1}^{a_2} | a_2 \rangle \end{aligned}$$

$$\langle a_2 | V_{C_{2V} \rightarrow C_1}^{a_2} | a_1^- \rangle = 0$$

$$\begin{aligned} \langle b_2 | V_{C_{2V} \rightarrow C_1}^{a_2} | b_1 \rangle &= 3 \\ &= \langle b_1 | V_{C_{2V} \rightarrow C_1}^{a_2} | b_2 \rangle \end{aligned}$$

Tabla V-B

Simetría C_3 : (en unidad de

$$e^2 \bar{a}^4 \epsilon (\alpha_0 - \alpha_N) (3\langle x^4 y^2 \rangle + \langle y^6 \rangle))$$

$$\langle e_2^- | V_{C_{3V} \rightarrow C_3}^{a_2} | e_1^- \rangle = -0.17$$

$$= \langle e_1^- | V_{C_{3V} \rightarrow C_3}^{a_2} | e_2^- \rangle$$

$$\langle e_2^+ | V_{C_{3V} \rightarrow C_3}^{a_2} | e_1^+ \rangle = 0.17$$

$$= \langle e_1^+ | V_{C_{3V} \rightarrow C_3}^{a_2} | e_2^+ \rangle$$

$$\langle e_2^+ | V_{C_{3V} \rightarrow C_3}^{a_2} | e_2^+ \rangle = 0.47$$

$$= \langle e_1^- | V_{C_{3V} \rightarrow C_3}^{a_2} | e_1^- \rangle$$

Para ilustrar estos resultados examinemos $\langle e_1^- | V_{C_{3V} \rightarrow C_3}^{a_2} | e_2^- \rangle$. Con los reemplazos correspondientes, sobreviven por argumentos de paridad

de las funciones

$$\begin{aligned} \langle \bar{e}_1 | V_{C_3 \rightarrow C_3}^{a_2} | \bar{e}_2 \rangle &= -i 2.65 e^2 \bar{a}^4 E (\alpha_0 - \alpha_N) (\beta C_2^{\bar{e}_2} - \alpha (C_1^{\bar{e}_1})^*) \cdot \\ &\quad \cdot \{ \langle (x+iy)^2 | y^3 - 3x^2y | (x-iy) \rangle \\ &\quad + \langle (x-iy) | y^3 - 3x^2y | (x+iy)^2 \rangle \} \\ &= -0.17 e^2 \bar{a}^4 E (\alpha_0 - \alpha_N) (3 \langle x^4 y^2 \rangle + \langle y^6 \rangle) \end{aligned}$$

donde hemos usado la propiedad de simetría de rotación del espacio:

$$\langle x^4 y^2 \rangle = \langle y^4 x^2 \rangle \equiv \int dx dy (x^4 y^2) \varphi_D(x, y) \varphi_P(x, y)$$

Con estos resultados para los elementos de matriz podemos ver que en las funciones dadas en (23), $K_{A_2(^1T_{1g})}^{A_1(^1T_{2g})} = 0$. Luego, conservando sólo los términos de ordenes $\gg K_{\Gamma}^{\Gamma} C^{\Gamma}$, la fuerza rotatoria para esta transición puede ser escrita como:

$$\begin{aligned} R_{A_1(A_{1g}) \rightarrow A_2(^1T_{1g})}^{A_1(A_{1g})} (C_3) &= \text{Im} \langle A_2(^1T_{1g}) | L_z | A_1(A_{1g}) \rangle \{ \langle A_2(^1T_{1g}) | z | A_2(^1T_{1g}) \rangle \\ &\quad - \langle A_1(A_{1g}) | z | A_1(A_{1g}) \rangle \} K_{A_2(^1T_{1g})}^{A_1(A_{1g})} \quad (24) \end{aligned}$$

Recuérdese que la selección de los operadores Γ y L que intervienen en una transición dada se hace por razonamiento de simetría en la ec. (15).

La Relación anterior, (24), expresada en términos de orbitales monoelectrónicos es

$$\begin{aligned}
 R_{\tilde{A}_1(1A_{1g}) \rightarrow \tilde{A}_2(1T_{1g})}(C_3) = & \operatorname{Im} 2^{-1} \{ \langle e_1^- | L_z | e_2^- \rangle - \langle e_1^+ | L_z | e_2^+ \rangle \} \{ \langle e_1^- | z | e_1^- \rangle \\
 & - \langle e_2^+ | z | e_2^+ \rangle - 2 \langle e_2^- | z | e_2^- \rangle \\
 & + \langle a_1 | z | a_1 \rangle \} \{ \langle e_1^- | V_{C_{3V} \rightarrow C_3}^{a_2} | e_2^- \rangle \\
 & - \langle e_1^+ | V_{C_{3V} \rightarrow C_3}^{a_2} | e_2^+ \rangle \} / E_{1A_1(1A_{1g})} - E_{1A_2(1T_{1g})}
 \end{aligned}$$

Las integrales de transición dipolo eléctrico y magnético no se evalúan completamente, - igual que para los elementos de interacción $\langle \pi | V^{a_2} | \pi' \rangle$, las expresamos por medio de una unidad o factor común a todas ellas que resulta unicamente por la acción del

operador. Las integrales de las Tablas VI-A y B son -
requeridas en C_3 .

Tabla VI-A

$\langle \rho | L | \rho' \rangle$: en unidad de $2(h/2\pi) \langle x^4 y^2 \rangle$

$$\langle e_1^- | L^+ | a_1 \rangle = 0$$

$$\langle e_2^- | L^+ | a_1 \rangle = 0$$

$$\langle e_1^- | L^- | a_1 \rangle = -6\alpha$$

$$\langle e_2^- | L^- | a_1 \rangle = 6\alpha$$

$$\langle e_1^+ | L^- | e_2^- \rangle = -4i\alpha^2\beta^2$$

$$\langle e_2^+ | L^- | e_2^- \rangle = -8i\alpha\beta$$

$$\langle e_1^+ | L^- | e_1^- \rangle = -8i\alpha\beta$$

$$\langle e_1^- | L_z | e_2^- \rangle^{\dagger\dagger} = -(c_1^{e_1^+})^* c_1^{e_2^+}$$

$$\langle e_1^+ | L_z | e_2^+ \rangle^{\dagger\dagger} = (c_1^{e_1^+})^* c_1^{e_2^+}$$

Tabla VI-B

$\langle \Gamma | \Gamma | \Gamma' \rangle$: en unidad de $2 \langle x^4 y^2 \rangle$

$$\langle a_1 | \Gamma^+ | e_1^- \rangle = -(\alpha c^{a_1} - 2 c_1^{e_1^+})$$

$$\langle a_1 | \Gamma^+ | e_2^- \rangle = (\beta c^{a_1} + 2 c_1^{e_2^+})$$

$$\langle e_2^- | \Gamma^+ | e_2^+ \rangle = 4i(\alpha c_1^{e_1^+} - \beta (c_1^{e_2^+})^*)$$

$$\langle e_2^- | \Gamma^+ | e_1^+ \rangle = 4i(\alpha c_1^{e_2^+} - \alpha (c_1^{e_2^+})^*)$$

$$\langle e_1^- | \Gamma^+ | e_1^+ \rangle = 4i\beta (c_1^{e_1^+} - (c_1^{e_1^+})^*)$$

$$\langle a_1 | \Gamma^- | e_1^- \rangle = 0$$

$$\langle a_1 | \Gamma^- | e_2^- \rangle = 0$$

$$\langle e_2^+ | z | e_2^+ \rangle = \beta (c_1^{e_2^+} + (c_1^{e_2^+})^*)$$

$$\langle e_2^- | z | e_2^- \rangle = -\beta (c_1^{e_2^+} + (c_1^{e_2^+})^*)$$

$$\langle e_1^- | z | e_1^- \rangle = \alpha (c_1^{e_1^+} + (c_1^{e_1^+})^*)$$

$$\langle a_1 | z | a_1 \rangle = 4c^{a_1}$$

Finalmente la ec.(24) se reduce a:

$$R_{A_1(1A_{1g}) \rightarrow \tilde{A}_2(1T_{1g})} = -4.65 \langle \eta \rangle e^2 \bar{a}^{-4} \epsilon(\alpha_0 - \alpha_N) (h/2\pi) \langle x^4 y^2 \rangle \cdot \\ \cdot (3 \langle x^4 y^2 \rangle + \langle y^6 \rangle) \Delta \epsilon_{dp}^{-3} / E_{A_1(1A_{1g})} - E_{A_2(1T_{1g})}$$

En esta expresión, $\langle \eta \rangle$ simboliza - las integrales radiales y factores de normalización, - los que no se evalúan en nuestro esquema de cálculo. - Sin embargo, de los valores para integrales radiales - de la ref.(15) podemos concluir que $\langle \eta \rangle > 0$. Además, $\Delta \epsilon_{dp} < 0$ para todas las combinaciones de los orbitales d y p, cuyas diferencias energéticas no especificamos. Fue necesario, en este caso particular, incluir en el cálculo de $\langle e_1^- | L_z | e_2^- \rangle$ y $\langle e_1^+ | L_z | e_2^+ \rangle$ a los orbitales p para que R resultara no nulo.

III.F. RESULTADOS

Hemos ejemplificado nuestro cálculo con $R_1 \tilde{A}_1(1A_{1g}) \rightarrow \tilde{A}_2(1T_{1g})$. De igual forma se evalúan las restantes fuerzas rotatorias para las transiciones electrónicas de estos complejos en sus simetrías reales C_1 y C_3 .

(i) Complejos trans : C_1

$${}^1\tilde{A}_1(1A_{1g}) \longrightarrow \tilde{V}$$

$${}^1\tilde{A}_1(1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{B}_1(1T_{1g}) = 1.7$$

$${}^1\tilde{A}_1(1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{B}_2(1T_{1g}) = -1.7$$

$${}^1\tilde{A}_1(1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{A}_2(1T_{1g}) = 0$$

$${}^1\tilde{A}_1(1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{B}_1(1T_{2g}) = -1.0$$

$${}^1\tilde{A}_1(1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{B}_2(1T_{2g}) = 1.1$$

$${}^1\tilde{A}_1(1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{A}_2(1T_{2g}) = 0$$

en unidad de:

$$-1.7 \cdot 10^{-3} \langle \eta \rangle e^2 \bar{a}^4 \epsilon (\alpha_0 - \alpha_N) (h/2\pi) \langle X^2 Y^2 \rangle^2 \langle X^2 Y^2 Z^2 \rangle \Delta \epsilon_p^{-1} > 0$$

(ii) Complejo cis : C_3

$${}^1\tilde{A}_1({}^1A_{1g}) \longrightarrow \tilde{V}$$

$${}^1\tilde{A}_1({}^1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{A}_2({}^1T_{1g}) = 1.6 \Lambda < 0$$

$${}^1\tilde{A}_1({}^1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{E}^+({}^1T_{1g}) = (1 + 4.85 \cdot 10^{-5} \Lambda_1) \Lambda_2 < 0$$

$${}^1\tilde{A}_1({}^1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{E}^-({}^1T_{1g}) = -(1 - 4.85 \cdot 10^{-5} \Lambda_1) \Lambda_2 > 0$$

$$\left\{ {}^1\tilde{A}_1({}^1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{E}({}^1T_{1g}) = \sum \left\{ {}^1\tilde{A}_1({}^1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{E}^\pm({}^1T_{1g}) \right\} = 10.2 \Lambda_0 < 0 \right\}$$

$${}^1\tilde{A}_1({}^1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{A}_1({}^1T_{2g}) = 0.0$$

$${}^1\tilde{A}_1({}^1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{E}^+({}^1T_{2g}) = 1.12(1 + 0.42 \cdot 10^{-5} \Lambda_1) \Lambda_2 < 0$$

$${}^1\tilde{A}_1({}^1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{E}^-({}^1T_{2g}) = -1.12(1 - 0.42 \cdot 10^{-5} \Lambda_1) \Lambda_2 > 0$$

$$\left\{ {}^1\tilde{A}_1({}^1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{E}({}^1T_{2g}) = \sum \left\{ {}^1\tilde{A}_1({}^1A_{1g}) \longrightarrow {}^1\tilde{E}^\pm({}^1T_{2g}) \right\} = 1.0 \Lambda_0 < 0 \right\}$$

donde,

$$\Lambda = 1.5 \cdot 10^{-4} \langle \eta \rangle e^2 \bar{a}^4 \epsilon (\alpha_0 - \alpha_N) (h/2\pi) \langle x^4 y^2 \rangle (3 \langle x^4 y^2 \rangle + \langle y^6 \rangle) \Delta \epsilon \frac{d\epsilon}{dp}^{-3} < 0$$

$$\Lambda_0 = \Lambda \langle x^4 y^2 \rangle \Delta \epsilon_{dp}^2 < 0$$

$$\Lambda_1 = \langle \eta \rangle e^2 \bar{\alpha}^{-4} \epsilon (\alpha_0 - \alpha_N) (h/2\pi) (3 \langle x^4 y^2 \rangle + \langle y^6 \rangle) > 0$$

$$\Lambda_2 = 16.13 \langle \eta \rangle \langle x^4 y^2 \rangle^2 \Delta \epsilon_{dp}^{-1} < 0$$

IV. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Hemos observado que aparecen valores de $R_{N \rightarrow v}$ no nulos con el descenso de las simetrías ortoaxiales a las reales de los isómeros geométricos, de acuerdo a lo esperado por las consideraciones de simetría para la existencia de actividad óptica.

El cálculo ha concluído en expresiones paramétricas de donde se infiere, para cada transición electrónica, el signo de $R_{N \rightarrow v}$ asociado y la relación entre sus valores. Una evaluación completa de estas expresiones finales no nos conduciría a conclusiones finales distintas. Por otra parte, sólo podría ser posible introducir valores estimados y sin verificación experimental de estos parámetros.

Previamente a comparar nuestros resultados con la información experimental que existe

para estas moléculas es necesario tener presente bajo qué aproximaciones se desarrolló el cálculo, de forma que podamos apreciar correctamente su validéz y alcances. Una primera aproximación introducida es la restricción del potencial asimétrico del campo cristalino V^a (ec.(3)) a los armónicos esféricos de su expansión (ecs.(4)), esto es, sólo hemos considerado las coordenadas angulares del electrón. A través de este potencial hemos construído los orbitales base $|N\rangle$ y constituye la aproximación central, a excepción de la aproximación que significa el modelo iónico en si, en la interpretación teórica de espectros. Podemos decir que, los parámetros de carga y posición de los ligantes, absorbidos en los coeficientes C_1^m de la ec.(3) que hemos obviado en V^a , dan el carácter cualitativo de nuestros resultados. Sin embargo, para los modelos C_{2v} y C_{3v} hemos demostrado, con razones de simetría, que de su inclusión no se deducirán resultados diferentes y que sólo los nuevos términos, producto del descenso en la simetría, condujo a resultados cualitativamente distintos.

Existen otros hechos que no hemos considerado, pero que estrictamente no significan aproximaciones en el cálculo, sino que una simplificación del detalle estructural que define a $R_N \rightarrow V$. En este sentido, nosotros no hemos tomado en cuenta el efecto de la disposición espacial adoptada por toda la cadena del aminoácido ligante, el llamado efecto conformacional (8), ni la contribución de su carbono asimétrico al $R_N \rightarrow V$ del ión central, efecto vecinal (14), (21), (22). Además, obsérvese que hemos perturbado a las posiciones ortoaxiales con un desplazamiento ϵ igual para los átomos del N y O.

Como sistemas físicos simplificados, en nuestras moléculas no se incluyen la influencia del medio que las rodea ni las vibraciones de sus enlaces. Pero, es conocido que estos efectos están presente en los espectros experimentales del dicroísmo circular.

Si queremos correlacionar optica-

mente configuraciones de isómeros ópticos necesitamos de una base absoluta de configuraciones, esto es, de una estructura cristalina establecida por difracción de rayos X o neutrones. En las familias de isómeros que estudiamos no tenemos aún publicada este tipo de información.

Sin embargo, se han propuesto configuraciones por comparación con los complejos Co(en)_3^{+3} , cuyo grupo de simetría es el D_3 (14). El principio de comparación es que dos moléculas tienen la misma configuración si ellas producen un efecto CoHton de igual signo, en la región de longitud de onda de absorción de una transición electrónica común. Aquí, entonces, aparece el problema de identificar las transiciones $N \longrightarrow V$ de nuestros complejos, las que experimentalmente aparecen no resueltas en el espectro de absorción, pero que son parcialmente detectadas en el espectro DC, como se puede ver en las Figuras 7 y 8.

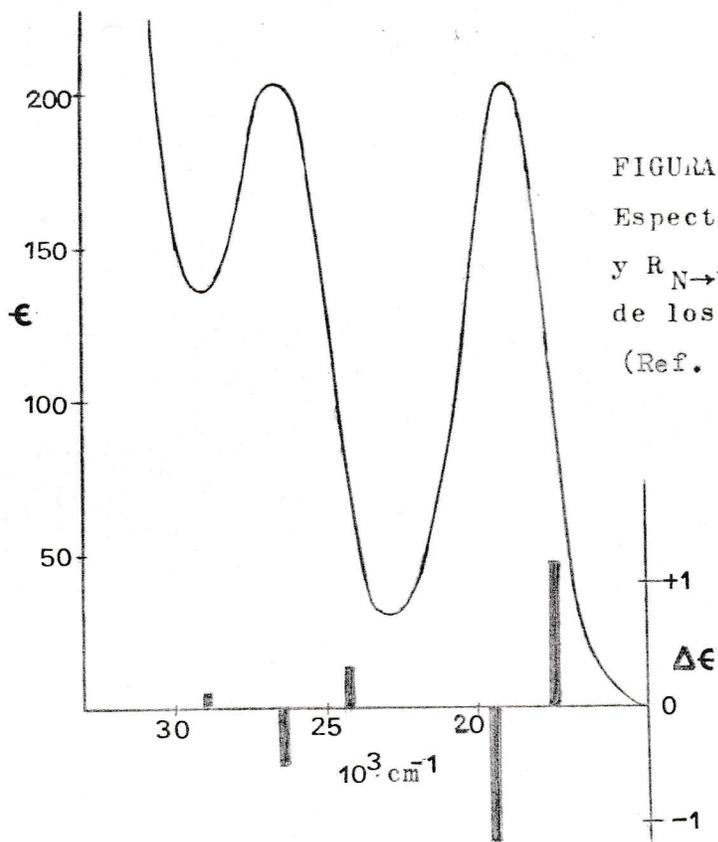


FIGURA N°7

Espectro de Absorción
y $R_{N \rightarrow V}$ experimentales
de los cis-(+)-Co(aminoác.)₃
(Ref. 23)

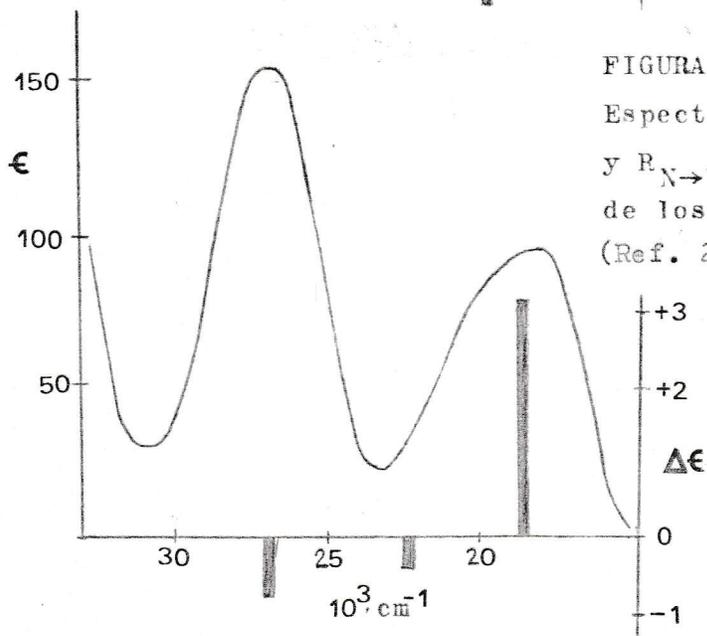


FIGURA N°8

Espectros de Absorción
y $R_{N \rightarrow V}$ experimentales
de los trans-(+)-Co(aminoác.)₃
(Ref. 23)

Con este argumento comparativo, - se ha propuesto que los isómeros $\text{cis}(+)\text{-Co}(\text{aminoác.})_3^{+3}$ son aquellos que tienen signo positivo para la banda DC de menor energía y que correspondería a la excitación ${}^1A_1({}^1A_{1g}) \rightarrow {}^1E({}^1T_{1g})$. Recientemente (23), una seria objeción se ha hecho a esta asignación. Una contradicción en la asignación de las bandas del espectro experimental surge al calcular las energías de las transiciones electrónicas como función del ángulo N-Co-O. Esta dependencia se muestra en la Fig. 9, obtenida de la ref. 23.

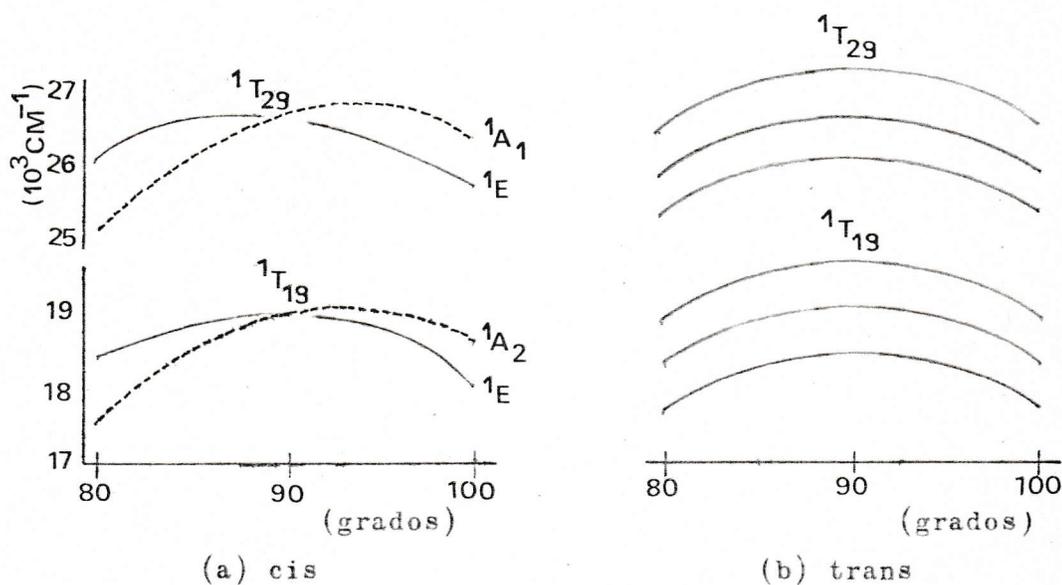


FIGURA N°9

Dependencia angular de la energía de las transiciones,
(Ref. 23).

Dos comentarios podemos hacer frente a los diagramas de energía de la Fig. 9. Primero, la magnitud de $R_N \rightarrow V$ es ligeramente sensible a pequeños cambios en el valor de las energías para las transiciones $N \rightarrow V$, ver ec.(25), e independiente respecto a su signo. Segundo, hemos elegido $\angle N-Co-O = 90^\circ - \epsilon$ con $\epsilon > 0$, de manera que el orden de las energías de los estados excitados es ${}^1A_2({}^1T_{1g}) < {}^1E({}^1T_{1g}) < {}^1A_1({}^1T_{2g}) < {}^1E({}^1T_{2g})$, en contradicción con el orden alternado de las curvas del DC de la banda de absorción de menor energía asignadas por comparación con $(+)Co(en)_3^{+3}$, (Ref. 14).

Las estructuras representadas en la Fig. 1, por definición, corresponden a cis(-) y trans (-), ambas se relacionan con sus enantiómeros cis(+) y trans (+) a través de una reflexión especular. El argumento físico más general e intuitivo que nos anticipa una coincidencia espectral entre una estructura y su imagen especular es la propiedad de isotropía del espacio. Tal característica se verifica en la superpo

sición de los espectros electrónicos y en la simetría de las bandas experimentales del DC de las formas (+) y (-) de las Figs. 7 y 10.

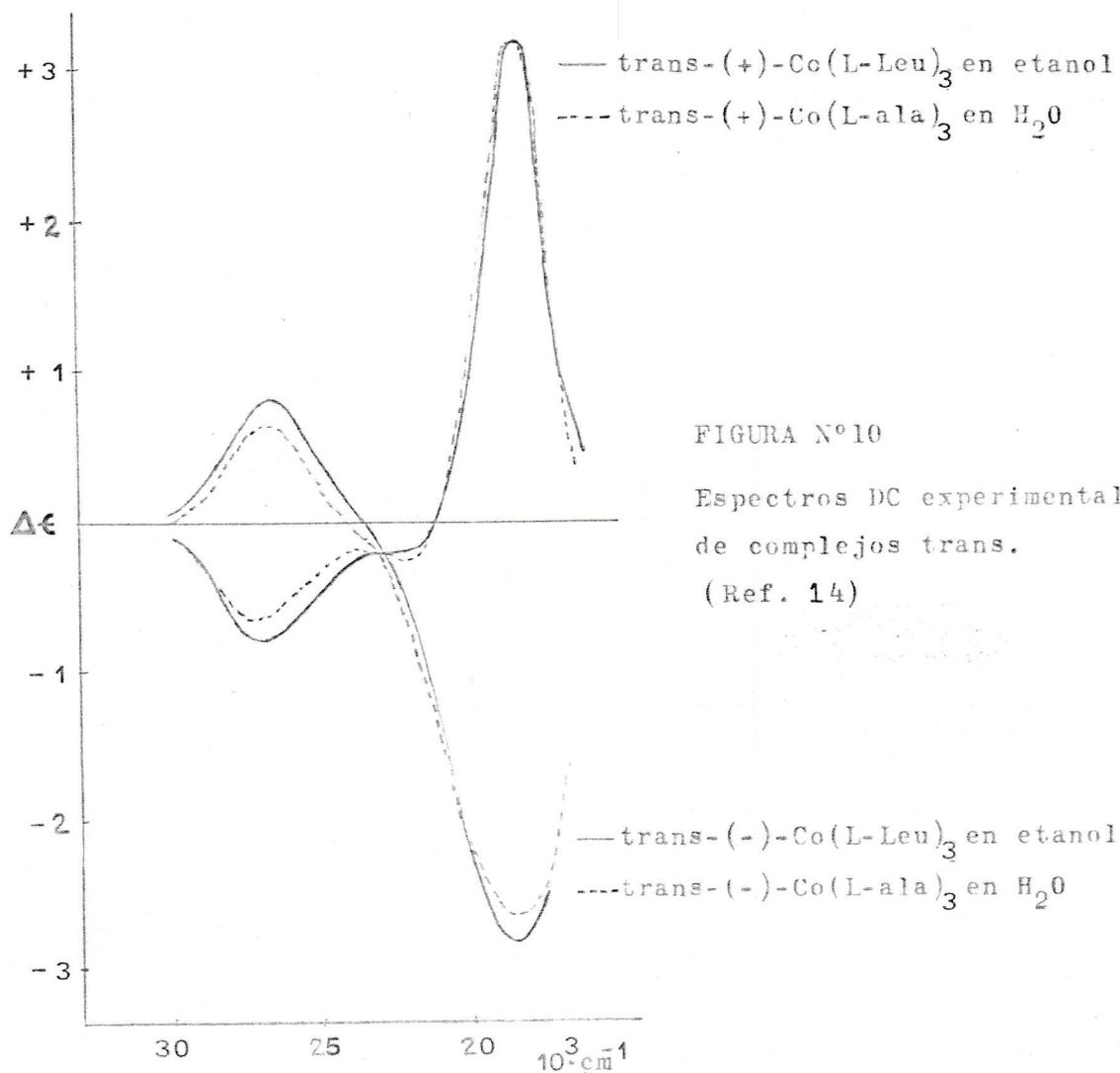
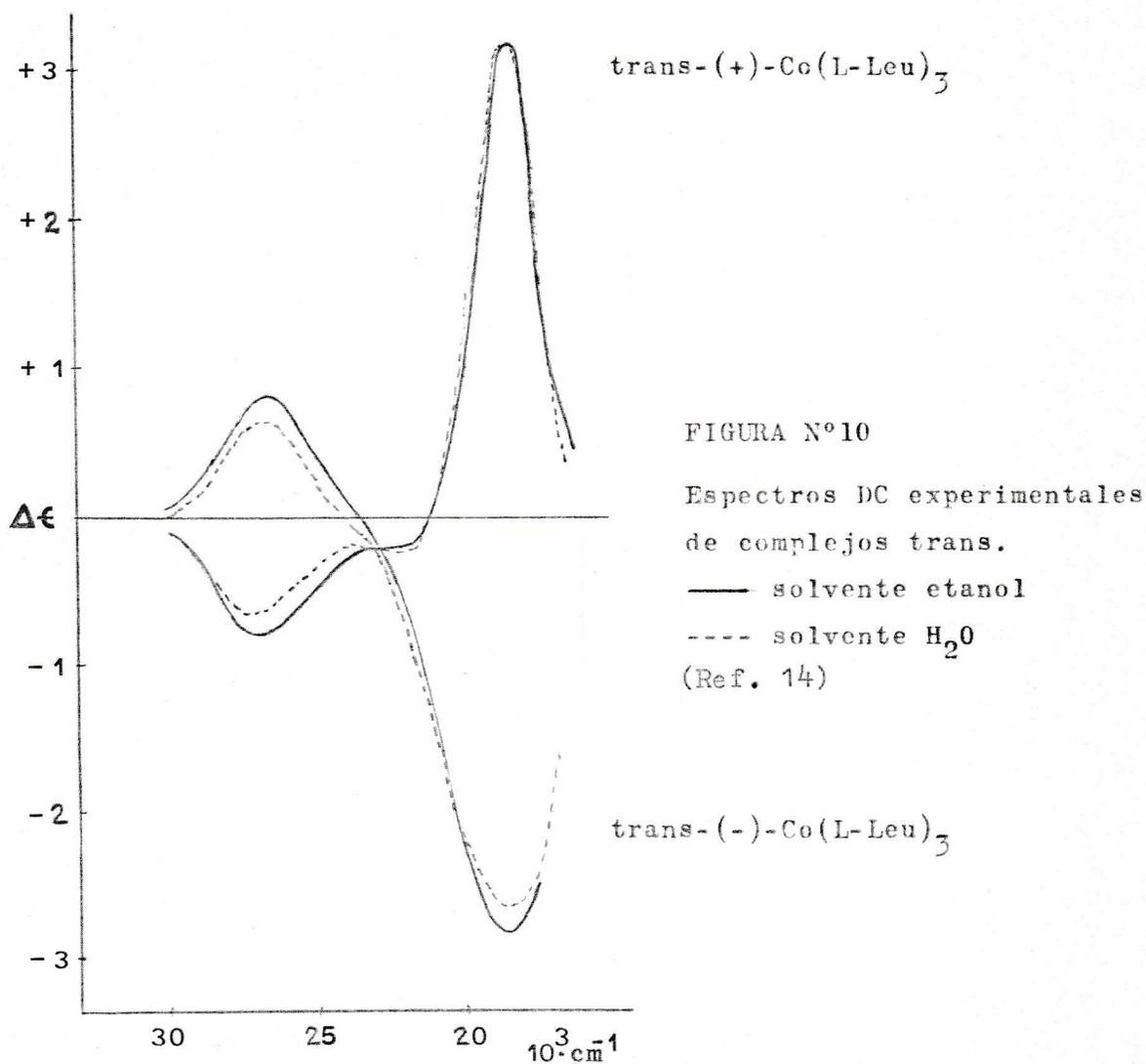


FIGURA N°10

Espectros DC experimentales de complejos trans.

(Ref. 14)

sición de los espectros electrónicos y en la simetría de las bandas experimentales del DC de las formas (+) y (-) de las Figs. 7 y 10.



La ligera desviación que se observa a este comportamiento ha sido atribuída al efecto conformacional y vecinal señalados anteriormente.

Tabla VIII-A

Complejos trans (+) - Co(aminoác.)₃⁺³

Transición		Absorción [cm ⁻¹]		R _N → V	Experim. ^a	R _N → V	Calcu. ^c
C ₁	Oh	Experim. ^a	Calcu. ^b	λ [cm ⁻¹]	Signo	Signo	
$1\tilde{B}_2$	$1T_{1g}$	19000	18400				(-)
$1\tilde{A}_2$			19000	19000	(+)	0	
$1\tilde{B}_1$			19600	22250	(-)	(+)	
$1\tilde{B}_2$	$1T_{2g}$	27000	26000				(+)
$1\tilde{A}_2$			26600			0	
$1\tilde{B}_1$			27200	2725	(-)	(-)	

a, Ref. 14; b, Ref. 15; c, Presente trabajo.

Tabla VII-B

Complejos cis (+) - $\text{Co}(\text{aminoác.})_3^{+3}$

Transición		Absorción [cm^{-1}]		$R_{N \rightarrow V}$ Experim. ^a	$R_{N \rightarrow V}$ Calcu. ^c
C_3	Oh	Experi. ^a	Calcu. ^b	λ [cm^{-1}] Signo	Signo
$1\tilde{A}_2$	$1T_{1g}$	18375	18667	17500 (+)	(-)
$1\tilde{E}^+$			18978	20000 (-)	(-)
$1\tilde{E}^-$					(+)
$1\tilde{A}_1$	$1T_{2g}$	26000	26380	24500 (+)	0
$1\tilde{E}^+$			26652	26250 (-)	(-)
$1\tilde{E}^-$				28500 (+)	(+)

a, Ref. 14; b, Ref. 15; c, Presente trabajo.

Los estados excitados que hemos asignado a las fuerzas rotatorias experimentales de las Tablas VII-A y VII-B, se basan en la comparación de la energía del máximo de la curva DC y la energía calculada para la excitación electrónica. Tal asignación tiene sólo una intención ilustrativa, pues, debe entenderse a estas fuerzas rotatorias como la integración de una curva DC producto de contribuciones indeterminadas de las transiciones que ocurren en la zona del espectro en cuestión. Por otra parte, las energías calculadas para los estados excitados, Fig. 9, son proposiciones consistentes con las premisas semiempíricas de la caracterización del campo cristalino, dependientes del ángulo desconocido $N-Co-O$.

Las tablas finales resumen toda la información espectral que para este tipo de complejos se conoce y es insuficiente para elaborar una explicación coherente sobre el comportamiento electrónico como del detalle estructural. Es indispensable, conocer

los espectros, en estado cristalino, por activaciones separadas de las transiciones electrónicas polarizadas respecto al eje C_3 de los compuestos cis y el pseudo-eje C_2 de los compuestos trans que componen las bandas DC de los complejos en solución. Es también necesario, realizar experimentos que permitan determinar la influencia del efecto conformacional y vecinal, de manera que sirvan de hitos a la interpretación teórica. - Mientras no manejemos toda esta información, los signos de los $R_{N \rightarrow \nu}$ calculados aparecerán inconsistentes con los espectros DC experimentales y, por lo tanto, inconsistentes con la actual correlación entre espectro y estructura hecha, tomando como referencia a los complejos $\text{Co}(\text{en})_3^{+3}$. Efectivamente, se predice para la transición de menor energía de los isómeros cis (+) y trans (+) fuerzas rotatorias de signos negativos, es decir, de signo opuesto a la primera transición, ${}^1A_1({}^1A_{1g}) \rightarrow {}^1E({}^1T_{1g})$, de (+) $\text{Co}(\text{en})_3^{+3}$ y que si son consistentes con las formas cis (-) y trans (-) de nuestros complejos. -

Agradecimientos

Quiero dejar expresado mi agradecimiento al Prof. Sergio Bunel de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Chile por la dirección de esta Tesis.

REFERENCIAS

- (1) W. Moffitt, J. Chem. Phys., 25, 1189 (1956).
- (2) E.U. Condon, Rev. of Mod. Phys., 9, 432 (1937).
- (3) T.S. Piper and A. Karipides, Mol. Phys., 5, 475 (1962).
- (4) A. Karipides and T.S. Piper, J. Chem. Phys., 40, 674 (1964).
- (5) A.D. Liehr, J. Phys. Chem., 68, 665 (1964).
- (6) C.E. Schaffer, Proc. Roy. Soc., Ser A 297, 96 - (1968).
- (7) F.S. Richardson, J. Chem. Phys., 54, 2453 (1971).
- (8) F.S. Richardson, Inorg. Chem., 11, 2366 (1972).
- (9) F.S. Richardson, J. Phys. Chem., 75, 692 (1971).
- (10) F.S. Richardson, Inorg. Chem., 10, 2121 (1971).
- (11) I. Tinoco, Advan. Chem Phys., 4, 113 (1962).

- (12) J.A. Shellman, J. Chem. Phys., 44, 55 (1968).
- (13) G. Hilmes and F.S. Richardson, Inorg. Chem., -
15, 2582 (1976).
- (14) R.G. Denning and T.S. Piper, Inorg. Chem., 5, -
1056 (1966).
- (15) S. Bunel y N.A. del Canto. Tesis de Grado. Fac.
de Ciencias Químicas, Universidad de Chile (1976).
- (16) E.U. Condon and G.H. Shortley, The Theory of At
omic Spectra, Cambridge University Press (1957).
- (17) B.N. Figgis, Introduction to ligand Fields. In
terscience Publishers (1967).
- (18) W. Wigner, Group Theory and its Appl. to the -
Quantum Mech. of Atomic Spectral. Acad. Press -
(1959).
- (19) M. Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics,-
McGraw Hill (1964).
- (20) M. Hamermesh, Group Theory. Sección 3.18. Addi
son-Luesley Publishing Company, INC. (1964).



- (21) C.T. Liu and B.E. Douglas, *Inorg. Chem.*, 3, 1356 (1964).
- (22) M. Shibata, H. Nishikawa and Y. Nishida, *Inorg. Chem.*, 7, 9 (1968).
- (23) S. Bunel. Comunicación Personal.

